

Copy 1

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 1

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-  
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 398. Band

Kuratorium:

F. Paschen	M. Planck	R. Pohl
A. Sommerfeld	M. Wien	E. Warburg

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 6. August 1930.

# Inhalt

	Seite
H. Seemann-Freiburg i. Br., Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen. III. (Mit 26 Figuren) . . . . .	1
F. Paschen-Charlottenburg, Das Bogenspektrum des Quecksilbers Hg I . . . . .	47
Helmut Löhner-Danzig-Langfuhr, Über den quantenhaften Geschwindigkeitsverlust langsamer Elektronen in verdünnten Gasen. (Mit 25 Figuren) . . . . .	50
R. Seeliger und H. Wulffhekel-Greifswald, Über den Materialverlust der Kathode von Metallbogen. (Mit 8 Figuren) . . . .	87
H. Senftleben und O. Riechemeier-Breslau, Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (Mit 8 Figuren) . . . . .	105

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünwaldt, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.







# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 6  
Der ganzen Reihe 398. Band

Kuratorium:

F. Paschen	M. Planck	R. Pohl
A. Sommerfeld	M. Wien	E. Warburg

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.  
M. PLANCK, Berlin



I 9 3 0

---

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Prüfung  
Bücher  
Ha

Alle Rechte vorbehalten  
Printed in Germany



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

H. S.

F. K.

H. e.

R. S.

H.

Ma

A.

Ge

F.

Physik. heb  
Referenzen  
Harr.

## Inhalt

### Fünfte Folge. Band 6

#### Erstes Heft

Seite

H. Seemann-Freiburg i. Br., Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen. III. (Mit 26 Figuren) . . . . .	1
F. Paschen-Charlottenburg, Das Bogenspektrum des Quecksilbers Hg I . . . . .	47
Helmut Löhner-Danzig-Langfuhr, Über den quantenhaften Geschwindigkeitsverlust langsamer Elektronen in verdünnten Gasen. (Mit 25 Figuren) . . . . .	50
R. Seeliger und H. Wulfhekel-Greifswald, Über den Materialverlust der Kathode von Metallbogen. (Mit 8 Figuren) . . . .	87
H. Senftleben und O. Riechemeier-Breslau, Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen. (Mit 8 Figuren) . . . . .	105

Redaktionsschluß am 6. August 1930

#### Zweites Heft

Martin-Knudsen-Kopenhagen, Radiometerdruck und Akkommodationskoeffizient. (Mit 13 Figuren) . . . . .	129
A. Kneschke-München, Zur Theorie gedämpfter elektrischer Schwingungen . . . . .	186
George Jaffé-Gießen, Zur Methodik der kinetischen Gastheorie	195
F. Bauer-Jena, Über den Spannungseffekt bei Lösungen von Elektrolyten in Aceton. (Mit 8 Figuren) . . . . .	253

Redaktionsschluß am 16. August 1930

## Drittes Heft

Balth. van der Pol und K. F. Niessen-Eindhoven, Über die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen über eine ebene Erde. (Mit 9 Figuren) . . . . .	273
Hans Georg Baerwald-Berlin-Charlottenburg, Über die Fortpflanzung von Signalen in dispergierenden Systemen. Erster Teil: Allgemeine Grundlagen. Kontinuierliche Systeme ohne Verluste. (Mit 21 Figuren) . . . . .	295
Carl Wagner-Jena, Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen II. Berichtigung und Ergänzung. (Mit 1 Figur) . . . . .	370
Walter Kohl-Dresden, Über die Beeinflussung der Kathodenstrahlreflexion an Aluminium und Platin durch Belichtung und die Realität der dabei auftretenden positiven und negativen Zusatzströme. (Mit 11 Figuren) . . . . .	391

*Redaktionsschluß am 22. August 1930*

## Viertes Heft

Fritz Levi-Zürich, Über das Funkenpotential in Helium. (Mit 11 Figuren) . . . . .	409
Fritz Bandow-Heidelberg, Neue Untersuchungen über die Auslöschung von Calciumphosphoren, unter besonderer Berücksichtigung der Mischphosphore. (Mit 4 Figuren) . . . . .	434
C. H. Johansson und J. O. Linde-Stockholm, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit, Thermokräfte und Vergütungserscheinungen des Systems AgPt in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm. (Mit 8 Figuren) . . . . .	458
L. Vegard-Oslo, Die Spektren verfestigter Gase und ihre atomtheoretische Deutung. (Mit 13 Figuren) . . . . .	487

*Redaktionsschluß am 4. September 1930*

## Fünftes Heft

Hermann Gundermann-Köln, Untersuchungen über den Einfluß starker elektrischer Felder auf die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten. (Mit 12 Figuren) . . . . .	545
D. N. Nasledow u. P. W. Scharawsky-Kiew, Die Abhängigkeit des Ionisationsstromes im Zeresin von der Temperatur. (Mit 3 Figuren) . . . . .	574

## *Inhalt*

VII

Seite

- R. Ladenburg und W. Tietze-Berlin-Dahlem, Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der sogenannten elektrischen Gasreinigung: II. Teil. Die Wirkung des elektrischen Windes. (Mit 11 Figuren) . . . . . 581
- W.M. Tutschkewitsch-Kiew, Durchgang des elektrischen Stromes durch festes Paraffin im Dunkeln und bei Röntgenbestrahlung. (Mit 9 Figuren) . . . . . 622
- J. Stark-Großhesselohe-München, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur: VIII. Gerichtete und polarisierte Röntgenstrahlung aus einem Kristall. (Mit 4 Figuren) . . . . . 637
- J. Stark-Großhesselohe-München, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur: IX. Die Axialität der Valenzfelder des Kohlenstoff- und Stickstoffatoms. (Mit 6 Figuren) . . . . . 663

*Redaktionsschluß am 17. September 1930*

### **Sechstes Heft**

- J. Stark-München-Großhesselohe, Die Kausalität im Verhalten des Elektrons . . . . . 681
- K. Bechert-München, Die Intensitäten von Dublettlinien nach der Diracschen Theorie . . . . . 700
- Franz Ney-Valerius-München, Über den Dopplereffekt an langsamen Wasserstoffkanalstrahlen. (Mit 4 Figuren) . . . . . 721
- Paul Brazdziunas-Zürich, Über den Starkeffekt an der Quecksilberresonanzlinie und sein Verhalten in magnetischen Feldern. (Mit 13 Figuren) . . . . . 739
- Walther Gerlach und Kurt Schneiderhan-München, Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften. I. Widerstand, magnetische Widerstandsänderung und wahre Magnetisierung beim Curie-Punkt. (Mit 8 Figuren) . . . . . 772
- O. Reinkober und M. Bluth-Greifswald, Reststrahlen von einwertigen und zweiwertigen Fluoriden. (Mit 5 Figuren) . . . 785

*Redaktionsschluß am 25. September 1930*

### **Siebentes Heft**

- H. Seemann-Freiburg i. Br., Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallspaltflächen. IV. Vollständige Spektraldiagramme (Zonendiagramme). (Mit 21 Figuren) . . . . . 793
- Dr. Alex. Cişmann-Dresden, Beiträge zum Studium des Barkhauseneffekts. (Mit 20 Figuren) . . . . . 825

	Seite
Helmut Moser-Charlottenburg, Über die Temperaturmessung mit dem Platinwiderstandsthermometer bis 1100°. (Mit 1 Figur)	852
H. Possner-Jena, Konzentrations- und Spannungseffekt der Leitfähigkeit wäßriger Elektrolytlösungen in Gegenwart von Rohrzucker. (Mit 14 Figuren)	875
Carl Ramsauer-Berlin-Reinickendorf, Bemerkung zu den Wirkungsquerschnittsmessungen von H. L. Bröse u. E. H. Saayman	903

*Redaktionsschluß am 8. Oktober 1930*

#### Achstes Heft

W. Hanle und W. Schaffernicht-Halle-Jena-Marburg, Messung der Lichtausbeute Quecksilberspektrum bei Elektronenstoßanregung. (Mit 5 Figuren)	905
Otto Sekell-Marburg, Die Anisotropie des elektrischen Widerstandes von Quecksilberkristallen. (Mit 8 Figuren)	932
H. Bartels-Tübingen, Über Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen beim Durchgang durch Gase und feste Körper. (Mit 23 Figuren)	957
H. G. Hirsekorn-Berlin, Filteruntersuchungen im ultraroten Spektrum. (Mit 9 Figuren)	985
Otto Beeck-Danzig-Langfuhr, Die Ionisation von Edelgasen durch langsame Alkaliionen. (Mit 16 Figuren)	1001

*Redaktionsschluß am 10. Oktober 1930*

AN

5. F

Zu

Eind

I

Eindri

sehr g

metho

11" re

dringu

stück

von O

Lochk

Linien

unter

etwa

der E

selben

das St

herige

Oberfl

tisch

die o

Wirku

kleine

Spalte

metern

I

seits

lichen

in ho

werde

wirkun

Projek

An

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1930, BAND 6, HEFT 1

## *Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen in Kristallen. III*

(Fortsetzung von Band 53. S. 491. 1917)

*Eindringungstiefe, Mosaikstruktur, Linienbreite, Auflösung  
und Schwächungsverteilung des Spektrums*

*Von H. Seemann*

(Mit 26 Figuren)

Inhaltsangabe: Die meßbare Verbreiterung der Spektrallinien durch Eindringung in den Kristall hängt von der Güte des Kristalls ab. Ein sehr gut gewachsenes Steinsalzstück, das bei Benutzung der Lochkamera-methode die *W-K*-Linien mit einem halben Divergenzwinkel von nur 11" reflektierte, zeigte eine einseitige Linienverbreiterung durch Eindringung von etwa 1 mm in I. Ordnung. Ein noch besseres Steinsalzstück von noch geringerer Divergenz zeigte nur eine Linienverbreiterung von 0,5 mm infolge der Eindringung. Ein Kalkspatspaltstück, dessen Lochkameraaufnahmen die obigen an Schärfe noch übertrafen, zeigte eine Linienverbreiterung von etwa 0,1 mm, während sich aus der Berechnung unter Berücksichtigung des etwas größeren Schwächungskoeffizienten etwa 0,4 mm ergeben müßte. Die strenge mathematische Berechnung der Eindringungstiefe für Steinsalz ergibt in erster Annäherung dieselben Werte, wenn man den Streukoeffizient so wählt, als ob das Steinsalzstück ein regelloser Kristallit wäre. Nach unseren bisherigen Kenntnissen sollte ein ideal gewachsener Kristall schon in einer Oberflächenschicht von 0,001 mm Totalreflexion zeigen. Da man praktisch immer mit schwacher Mosaikstruktur zu rechnen hat, so können die obigen Resultate nur so gedeutet werden, daß die abschirmende Wirkung einer totalreflektierenden Oberflächenschicht schon bei sehr kleiner Neigungsänderung der Mosaik Elemente gegen die allgemeine Spaltebene weitgehend aufgehoben wird, so daß es zu einer nach Millimetern, ja nach Zentimetern zählenden Eindringungstiefe kommen kann.

Die Spalterweiterung einerseits und die Eindringungstiefe andererseits sowie die Kombination beider verändern das Bild des kontinuierlichen und des Linienspektrums sowohl quantitativ als auch qualitativ in hohem Maße und müssen bei Intensitätsmessungen berücksichtigt werden. Insbesondere tritt bei der Braggmethode bei merklicher Mitwirkung der Eindringung nicht nur ein einseitiger Saum an den durch Projektion des Spaltes abgebildeten Linien auf, sondern es wird auch

die Intensitätsverteilung dieser eigentlichen Spektrallinien unsymmetrisch derart, daß das Schwärzungsmaximum weit von der Mitte der eigentlichen Spektrallinie nach dem Saum zu rückt, wie die mathematische Ableitung zeigt. Bei der Schneidemethode findet eine Verlagerung des Schwärzungsmaximums nur durch den einseitigen Saum statt. Die Lochkameramethode des Verf. ist völlig frei von diesen Fehlern. Sie liefert eine um so schärfere Parallelprojektion des Spaltes, je besser das Kristallwachstum ist und kann daher als zuverlässiges Kriterium für die Güte des Wachstums dienen. Die wiedergegebenen Lochkameraaufnahmen an Steinsalz mit 0,07 mm weitem Spalt beweisen durch den gemessenen halben Divergenzwinkel von 11 Sekunden in der III. Ordnung der Wolfram-K-Linien, daß auch Steinsalz zu Präzisionsmessungen brauchbar ist. Eine Vergrößerung des Divergenzwinkels mit zunehmender Ordnungszahl der Reflexion konnte nicht beobachtet werden. Die Divergenz rührte daher fast ausschließlich von der durch die Kristallfehler bedingten Unschärfe der Reflexion her. Ihr sehr geringer Wert von 11 Sekunden zeigt, daß sie gegenüber der wahren Eindringung von 0,3 mm bis 0,5 mm bei dem beschriebenen Fall zu vernachlässigen war.

Die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums nimmt an allen Stellen proportional der Spaltweite zu, während die Schwärzung der Spektrallinien bei Spalterweiterung unverändert bleibt. Die Spektrallinien erscheinen daher um so stärker geschwärzt im Verhältnis zum kontinuierlichen Hintergrunde je enger der Spalt ist. Die Linienbreite ist gleich der Spaltweite, vermehrt um den Divergenzbetrag. Bei gegebener Spaltweite nimmt die mit ihr erzielte Auflösung proportional der Wellenlänge zu, bei Reflexionswinkeln etwa über  $30^\circ$  nach komplizierteren Gesetzen je nach Lage und Form der photographischen Platte.

Die Bilder identischer Spektren werden durch Veränderung der Spaltweite einander quantitativ und qualitativ unähnlich. Ebenso durch Veränderung des Abstandes der photographischen Platte. Die Zweikristallmethoden liefern bei jeder Spaltweite dieselbe Auflösung und Intensitätsverteilung im Spektrum.

Im allgemeinen ist bei den praktisch verwendeten Spektrometerkristallen die Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen in den Kristall zu vernachlässigen, z. B. für das ganze Gebiet der Vakuumröntgenstrahlen bei Benutzung von Kalkspat, Gips und Glimmer. Die sogenannte Mosaikstruktur der Kristalle, die auch bei den besten Exemplaren in nachweisbarem Maße vorhanden ist, bewirkt eine Divergenz der reflektierten monochromatischen Strahlenbündel, die die Breite der Spektrallinien in den meisten Fällen weit stärker beeinflußt als die Eindringung.<sup>1)</sup>

1) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*. Jul. Springer, Berlin, 1924. S. 55; vgl. auch H. Mark, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*. J. A. Barth, Leipzig, 1926. S. 124.



Es sollen im folgenden zwei Fälle<sup>1)</sup> behandelt werden, in denen auch in Kristallen von allerbestem Wachstum bei entsprechend harter Strahlung Verbreiterung von Spektrallinien durch Eindringung stattfindet, die nach Millimetern zählt, an Steinsalz bei Wolfram-K-Strahlung (0,2 ÅE) und an Zucker bei Platin-L-Strahlung (1 ÅE).

Die Eindringungstiefe in Steinsalkristall bei 0,2 ÅE berechnet sich folgendermaßen. In Fig. 1 sei ein in den Kristall *K* eindringender linienförmiger Strahl *r* eingezeichnet, der aus dem engen Spalt *S* stammt und unter dem Reflexionswinkel  $\varphi$  bei *E* in die Oberfläche eintritt. Bei *C* wird er von einem Volumelement des Kristalls reflektiert und tritt bei *A* mit

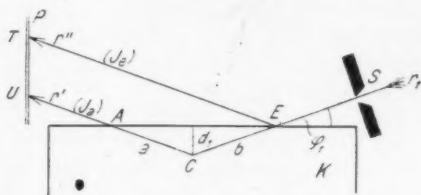


Fig. 1

einer Intensität  $I_a$  aus, die im Vergleich zu der Intensität  $I_e$  des bei *E* reflektierten Strahles  $r''$  eben noch merklich ist.

Die Spektrallinie, die von *r* entworfen wird, ist demnach begrenzt durch die beiden Strahlen  $r'$  und  $r''$ , die auf der photographischen Platte eine bandförmige Linie liefern, deren Helligkeit von  $r''$  bis  $r'$  nach einer *e*-Funktion abnimmt.

Zur Definition der Breite  $r'r''$  der Spektrallinie bedarf es einer Festsetzung der Mindestintensität  $I_a$ , die auf der Seite  $r'$  als Rand der Linie betrachtet werden soll, z. B.  $\frac{I_a}{I_e} = k = 0,1$  (Zehntelwertsbreite). Der Wert der Eindringungstiefe ist nach Fig. 1  $d_1 = \frac{TU}{2}$ , wenn die photographische Platte *P* senkrecht zur Kristalloberfläche steht.

Die Intensitätsschwächung des Strahles  $r'$  gegenüber  $r''$  ist unabhängig vom Reflexionskoeffizienten, da dieser sowohl

1) H. Seemann, Phys. Ztschr. 18. S: 240–249. 1917.

im Volumelement bei  $E$  für den Strahl  $r''$ , wie auch im Volumelement bei  $C$  für den Strahl  $r'$  im gleichen Maße zur Geltung kommt und in der Rechnung herausfällt.

Dagegen hat der Strahl  $r'$  von  $E$  aus gerechnet den Schwächungsweg  $b + a$  zurückgelegt. Auf dem Wege  $b$  hat er sowohl reine Absorption als auch Streuverluste erfahren. Letztere sind identisch mit dem die Spektrallinie erzeugenden Strahlenbündel zwischen  $r'$  und  $r''$ .

Auf dem Wege  $a$ , den Strahl  $r'$  zurücklegt, erleidet er notgedrungen denselben Verlust durch Absorption und Streuung, denn er erhält vom einfallenden Strahl  $r$  her keinerlei Verstärkung. Der Interferenzvorgang ist nach der klassischen Wellenoptik bereits auf der Strecke  $b$  abgeschlossen. Die neue Wellenfront hat sich dort gebildet und wird durch die äußerst geringe Brechung der Röntgenstrahlen nur unwesentlich abgelenkt. Es gilt daher:

$$(1) \quad k = \frac{I_a}{I_e} = e^{-\mu(a+b)}.$$

Läßt man den Verbleib der auf dem Wege  $a$  abgestreuten Strahlung außer acht, so könnte man die Schwächung, die der Strahl  $r'$  auf dem Wege  $b + a$  erlitten hat, berechnen, wenn man den in dem Schwächungskoeffizienten  $\mu$  enthaltenen Streukoeffizienten für den Fall der Reflexion am Steinsalz kennt. Er ist auf alle Fälle höher zu rechnen als etwa für Steinsalzpulver oder für ein gleich absorbierendes und streuendes Material, z. B. Aluminiumblech, da nach den heutigen Kenntnissen vollständige Extinktion durch Interferenz eintreten kann.

Wir wollen zunächst von dieser Komplikation absehen und versuchsweise den für Aluminiumblech bekannten Schwächungskoeffizienten  $\mu = 0,67$  einsetzen, der etwa zu gleichen Teilen aus reiner Absorption und Streuung zusammengesetzt ist. Dann ergibt sich nach Formel (1) für eine Fünftelwertsbreite  $\frac{I_a}{I_e} = 0,2$  der Spektralliniengrenzen eine Schwächungsweglänge  $b + a = 2,5$  cm. Diesem Wert entspricht bei einer Wellenlänge von  $0,22 \text{ \AA}$  und einem Reflexionswinkel von  $2,25^\circ$  nach Fig. 1 eine Eindringtiefe von  $d_1 = 0,5$  mm und eine

Linienbreite von 1 mm. Tatsächlich wurde diese Breite gemessen, wie die Figg. 12 und 15 zeigen.

Die an sehr zahlreichen natürlichen Kristallspaltstücken im Laufe von zehn Jahren gefundenen Eindringungstiefen waren meist größer als diese Werte, aber mangels genügender Güte des Wachstums unregelmäßig. Die Säume der Linien waren nicht gleichmäßig exponentiell abfallend, sondern streifig oder ganz zersplittert. Die wiedergegebenen Aufnahmen stammten von dem besten Kristall, der sowohl große Eindringungstiefe als auch Gleichmäßigkeit des Saumes zeigte und sich daher am besten zur bildlichen Wiedergabe eigneten. Andere Aufnahmen mit einem noch besseren Steinsalzkristall zeigten nur halb so breite Säume mit noch größerer Regelmäßigkeit. Die Divergenz der Strahlenbündel an diesem Kristall bei Lochkameraanordnung war nur wenig geringer, das Wachstum des Kristalls demnach nicht sehr viel besser. Merklich besser dagegen war noch ein Kalkspatkristall, der gleichfalls aus einer großen Anzahl von Exemplaren ausgesucht war. Infolge des etwas größeren Schwächungskoeffizienten von Kalkspat hätte die Eindringungstiefe nach obiger Formel etwa den Wert 0,4 bis 0,5 mm haben müssen. Sie hatte jedoch den Wert von 0,1 mm. Die Verbesserung der Kristallstruktur zeigt also deutlich die Verringerung der Eindringungstiefe (vgl. unten S. 30).

Berechnung und Beobachtung stimmen demnach überein, wenn der Kristall einerseits als Spektrometerkristall mit der Lochkameramethode ausgezeichnet arbeitet, aber doch noch nicht die höchste auffindbare Güte besitzt. Man kann in diesem Falle den gewöhnlichen Schwächungskoeffizienten in die Gleichung einsetzen, den Steinsalz als gepreßtes Pulver besäße. Mit Annäherung an die ideale Gitterstruktur müßte man jedoch erheblich größere Werte für den in  $\mu$  enthaltenen Streuungskoeffizienten einsetzen, um Übereinstimmung mit den Messungen zu erhalten.

Zunächst noch einige Erörterungen über die Definition der Linienbreite. Betrachtet man für feinere Messungen den durch Photometrierung soeben noch meßbaren Schwärzungssaum einer Spektrallinie als ihre Grenze, so kann man vielleicht bis zu 1 Proz. der Maximalschwärzung kommen. Die mit diesem

Bruchteil  $I_a/I_e$  definierte Breite einer Spektrallinie würde nach Formel (I) den dreifachen Betrag haben wie die mit  $\frac{I_a}{I_e} = 0,2$  definierte Breite. Die Eindringungstiefe  $d_1$  der oben betrachteten Strahlung würde hiernach etwa 1,5 mm betragen. Erweitert man den Spalt  $S$  durch Verschiebung der unteren Spaltbacke, so verbreitert sich das reflektierte Bündel lediglich über  $r''$  hinaus nach oben.

Außerdem tritt aber eine sehr beträchtliche Intensitätszunahme der reflektierten Strahlen  $r'$  und  $r''$  ein, ohne daß das Intensitätsverhältnis  $I_a/I_e$  dadurch geändert wird und somit laut obiger Definition auch die Eindringungstiefe nicht.

In Fig. 2 möge in einfacher graphischer Darstellung eine kurze Erläuterung hierfür gegeben werden. Die Buchstabenbezeichnungen sind von Fig. 1 unverändert übertragen. Die parallel  $r_1$  und  $r_2$  verlaufenden Strahlen des einfallenden Bündels sind neu hinzugekommen. Sie durchsetzen den Kristall in breiter Bahn, den wir uns in gleich dicke, parallel der Kristalloberfläche verlaufende Schichten zerlegt denken. Dann wird jede Schicht in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmäßig intensiv durchstrahlt. Die Intensität der die Schicht durchsetzenden Strahlen nimmt dem obigen Schwächungsgesetz entsprechend in der Richtung der einfallenden Strahlen exponentiell ab.

Faßt man die von dem Dreieck  $MRE$  umschlossenen Schichtteile ins Auge, so ist ohne weiteres erkennbar, daß das zwischen  $B$  und  $E$  parallel  $RE$  aus dem Kristall herausreflektierte Bündel sich aus Strahlen der drei Schichtteile  $EBJD$ ,  $DJGF$ ,  $FGR$  zusammensetzt, während das zwischen  $B$  und  $L$  austretende nur aus den Schichten  $BLHJ$  und  $JHG$  stammt und endlich das Bündel zwischen  $L$  und  $M$  nur aus der Schicht  $LMH$ , denn rechts unterhalb  $MR$  ist der Kristall unbestrahlt.

Es entsteht also ein Intensitätsabfall des Strahlenbündels zwischen  $r''$  und  $r'''$ , der eine Funktion des Verhältnisses der Eindringungstiefe zur Spaltweite ist. Wenn  $d$  groß gegen die Spaltweite, ist der Intensitätsabfall nahe linear von  $r''$  bis  $r'''$ . Ist es umgekehrt, so wirkt nur die Schicht  $EMHD$  oder eine dünne Oberflächenhaut. Dann ist die Intensität fast konstant

zwischen  $r''$  und  $r'''$ . Nur auf der mehr oder weniger kurzen Strecke  $LM$  findet ein steiler Abfall zu Null bei  $M$  statt.

Zwischen  $r''$  und  $r'$  hat sich der Intensitätsverlauf nur durch Zunahme der Intensität gegenüber dem Fall der Fig. 1 geändert, indem das Dreieck  $ECR$  durchstrahlt wird und die in Fig. 1 allein von  $EC$  ausgehende reflektierte Strahlung ganz beträchtlich vermehrt. Dabei kommt es aber nicht zu einer

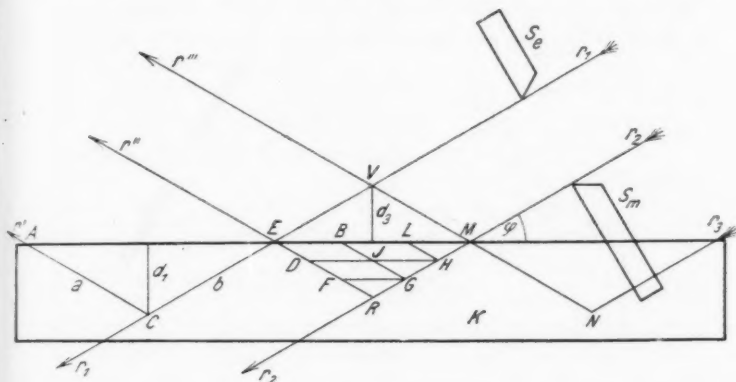


Fig. 2

Änderung des Intensitätsverhältnisses  $I_a/I_e$  zwischen  $r'$  bzw.  $r''$ , so daß auch die hiermit definierte Eindringungstiefe  $d_1$  sich nicht ändert.

Die genaue Ableitung ist folgende. Es bedeute  $\sigma$  den Streukoeffizient,  $\tau$  den reinen Absorptionskoeffizient und  $\mu$  den Schwächungskoeffizient  $\sigma + \tau$ . Die Konstante  $C$  enthält in der Hauptsache den Bruchteil der gesamten gestreuten Strahlung, der in die Reflexionsrichtung fällt. Er ist bei genügender Schärfe der Interferenz im allgemeinen nur wenig kleiner als 1, da der Kristall nur bei ganz bestimmten Stellungen gegen den einfallenden Strahl in zwei oder mehr Richtungen reflektiert.

Wenn  $x$  (Fig. 3) den Vertikalabstand von der Kristalloberfläche bedeutet und  $J_0$  die einfallende Intensität eines

Strahles aus dem Bündel  $r_1 r_2$  von  $r_1$  aus gerechnet, so ergibt sich für den Absorptionsweg eines jeden solchen Strahles

$$a + b = \frac{2x}{\sin \varphi}.$$

Die Integration über diese einzelnen Wege liefert, von der Oberfläche bis zur Tiefe  $t$  den Ausdruck

$$(2) \quad J_{r''} = C \sigma J_0 \int_0^t e^{-\mu \frac{2x}{\sin \varphi}} \cdot dx.$$

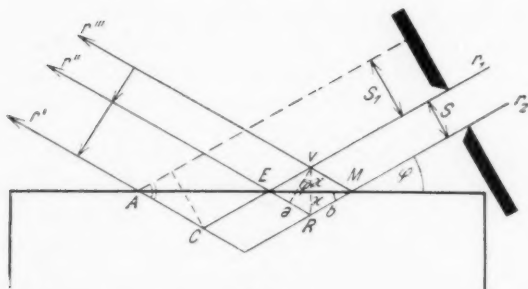


Fig. 3

Um die Änderung von  $J_{r''}$  innerhalb der Spaltweite  $S$  (in Zentimetern) wiedergeben zu können, sei diese in die Formel eingeführt durch die aus Fig. 3 ersichtliche Beziehung

$$x = \frac{S}{2 \cos \varphi}.$$

Dann wird das Integral

$$J_{r''} = \frac{C \sigma J_0}{2 \cos \varphi} \int_0^S e^{-\mu \frac{s}{\sin \varphi \cos \varphi}} ds.$$

Die Lösung lautet:

$$(3) \quad J_{r''} = \frac{C \sigma J_0 \sin \varphi}{2 \mu} \left( 1 - e^{-\frac{\mu}{\sin \varphi \cdot \cos \varphi} s} \right).$$

Vorstehende Gleichung gibt die Intensität jedes einzelnen zwischen  $E$  und  $M$  austretenden Strahles wieder. Durch Einsetzen von Werten für  $s$  von  $s = 0$  bis  $s = S$  läßt sich somit Intensitätsverlauf längs  $S$  als Kurve auftragen.

Um weiterhin den durch die tiefer eingedrungenen Strahlen hervorgerufenen Saum der Linie zu erhalten, muß die unterhalb  $CER$  gestreute Intensität berechnet werden. Unter der Annahme eines virtuellen Spaltes  $S_1 + S$  läßt sich die oben gegebene Ableitung verwenden, indem man Formel (2) zunächst anwendet auf das durch  $S_1 + S$  voll bestrahlte Kristallvolumen zwischen  $M$  und  $A$  und hiervon den ebenso berechneten Anteil aus dem Volumen  $ACE$ , das vom Spalt  $S$  nicht bestrahlt wird, abzieht. Man erhält dadurch die Intensität  $J_p$  eines Strahles längs  $CE$ , die dann durch weitere Absorption in  $ACE$  nach der Formel

$$J_{r'r''} = J_p \cdot e^{-\mu \frac{s_1}{\sin 2\varphi}}$$

geschwächt wird. Es folgt somit

$$J_{r'r''} = \frac{C \sigma J_0}{2 \cos \varphi} \cdot e^{-\mu \frac{s_1}{\sin 2\varphi}} \int_{s_1}^{s_1+S} e^{-\frac{\mu}{\sin \varphi \cos \varphi} s_1} d s_1.$$

Als Lösung dieses Integrals erhält man

$$(4) \quad J_{r'r''} = \frac{C \sigma J_0 \sin \varphi}{2 \mu} \left( 1 - e^{-\frac{\mu S}{\sin \varphi \cos \varphi}} \right) \cdot e^{-\frac{3 \mu}{2 \sin \varphi \cos \varphi} s_1}.$$

Zum Auftragen der Intensitätskurve, die den Verlauf innerhalb der Strahlen  $r'$  und  $r''$  zur Anschauung bringen soll, bleibt in dieser Formel  $S$  ungeändert und für  $s_1$  werden von  $s_1 = 0$  an wachsende Werte eingesetzt.

Da der Liniensaum  $r''r'$ , bzw. der virtuelle Spalt  $S_1 + S$  keine endliche Breite besitzt, so muß als Grenze  $r'$  ein Punkt der Intensitätskurve festgesetzt werden, an dem die Intensität  $J_{r'}$  auf einen vorgegebenen Bruchteil  $k$  der Intensität  $J_{r''}$  gesunken ist, z. B. auf  $1/10 J_{r''}$ :

$$\frac{J_{r'}}{J_{r''}} = k.$$

Setzt man in Formel (4) einmal für  $s_1$  den Wert  $s_{1k}$ , das andere Mal den Wert  $s_1 = 0$  und bildet das Verhältnis nach vorstehender Formel, so ergibt sich die Breite des Saumes der Spektrallinie

$$(5) \quad s_{1k} = -\frac{\sin 2\varphi}{3\mu} \cdot \ln k.$$

Für den Grenzstrahl  $r'''$  der Spektrallinie  $r''r'''$ , läßt sich auf ähnliche Weise ein Wert  $s_k$  finden, für den ebenfalls das Verhältnis seiner Intensität zum Strahl  $r''$  den Wert  $k$  besitzt. Es ergibt sich

$$(6) \quad s_k = - \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{\mu} \ln \left( 1 - k + k \cdot e^{-\frac{\mu S}{\sin \varphi \cos \varphi}} \right).$$

Die gesamte Breite  $B$  (in Zentimetern) der Spektrallinie (reelle Linie und Saum) auf der photographischen Platte wird somit für die bei der Berechnung zugrunde gelegte Braggmethode, bei welcher Spalt und Platte beide senkrecht zur einfallenden bzw. reflektierten Strahlrichtung stehen

$$(7) \quad B = S - s_k + s_{1k}.$$

Die Eindringungstiefe  $d_1$  ergibt sich aus der Saumbreite  $B'$

$$(8) \quad d_1 = \frac{B'}{2 \cos \varphi} = \frac{s_{1k}}{2 \cos \varphi}.$$

Für den Fall, daß die photographische Platte senkrecht zur Kristalloberfläche steht, wie das bei Schneiden-, Lochkamera- und Fenstermethode bei kleinen Winkeln üblich ist, wird die gesamte Linienbreite

$$(9) \quad B = \frac{S - s_k + s_{1k}}{\cos \varphi}$$

und die Eindringungstiefe

$$(10) \quad d_1 = \frac{B'}{2} = \frac{s_{1k}}{2 \cos \varphi}.$$

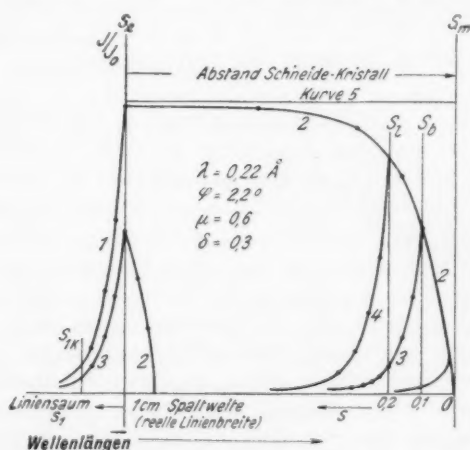
Bei senkrecht zur Kristalloberfläche angeordnetem Spalt muß in den Formeln zur Berechnung der Linienbreite an Stelle von  $S$  der Wert  $S' \cos \varphi$  gesetzt werden, wo  $S'$  die wahre Spaltweite bedeutet.

In Fig. 4 ist nach Formel (3) und (4) die Reflexion der Wellenlänge 0,22 ÅE in I. Ordnung an Steinsalz bei einem von 0—1 cm wachsenden Spalt dargestellt. Für die Intensitätskurve 2 in dem Bereich, der dem Raum zwischen  $r'''$  und  $r''$  in den Figg. 2 und 3 entspricht, ergibt sich erst bei sehr großen, praktisch nicht vorkommenden Spaltweiten eine asymptotische Annäherung an den erreichbaren Maximalwert der reflektierten Intensität  $J/J_0$ , nämlich bei etwa 1 cm Spaltweite. Dies bedeutet, daß nur etwa die Hälfte der nach kürzeren Wellen zu gelegenen Seite der Spektrallinie eine



einigermaßen konstante Schwärzung besitzt. Der in der Fig. 4 rechte Rand der Spektrallinie, der in Figg. 2 und 3 näher nach  $r'''$  zu liegt, zeigt einen starken Intensitätsabfall bis zu Null.

Die Kurve 2 bleibt unverändert, wenn man den Spalt verengert, indem man die in Fig. 4 rechte Spaltschneide, die



Intensitätskurven nach Formel (3) und (4) bei verschiedenen Spaltweiten 0,1, 0,2 und 1 cm und konstanter Eindringungstiefe

Fig. 4

in Fig. 2 mit  $s_m$  bezeichnet ist, nach links, bzw. nach oben verschiebt.

Den Spaltweiten 0,2 und 0,1 cm entsprechen die Abstände zwischen  $s_m$  und  $s_t$  bzw.  $s_m$  und  $s_b$  in Fig. 4. Der Intensitätsverlauf innerhalb der durch diese Spaltweiten gegebenen Spektrallinien ist, absolut genommen, durch dieselbe Kurve 2 gegeben wie bei dem großen Spaltabstand. Nur der infolge der Eindringungstiefe verursachte Verbreiterungssaum hat bei verschiedenen Spaltweiten eine verschiedene Intensität, wie in Fig. 4 ersichtlich ist. Bei Spaltweite 1 cm ist er durch die Kurve 1 dargestellt, die sich nicht ändern würde, wenn man den Spalt noch mehr erweiterte. Bei Spaltweite 0,2 cm ist die Intensitätsverteilung des Saumes durch Kurve 4 wieder-

gegeben und bei der Spaltweite 0,1 cm durch die Kurve 3. Diese Saumkurven unterscheiden sich lediglich durch die Parameter, die durch die Ordinaten der Kurve 2 in den Schnittpunkten ohne weiteres gegeben sind. Der Übersichtlichkeit halber ist die Kurve 3,2 in der Fig. 4 nach links an die Ordinate  $s_0$  übertragen worden. Dort kann sie unmittelbar mit der Kurve 1 verglichen werden. Wie man sieht, sind die Zehntelwertsbreiten  $s_{1k}$  beider Kurven 1 und 3 einander gleich. Nur die absolute Intensität der Ordinatenparameter hat sich geändert.

Man kann in Fig. 2 auch den Strahlengang der Schneidenmethode bei analoger Einstellung der Schneide (Schneidenabstand = Spaltweite) verfolgen und mit dem der dargestellten Braggmethode vergleichen. Zu diesem Zwecke hat man sich die Schneide bei  $V$  zu denken. Der Spalt  $s_m s_e$  fällt fort.

Die Strahlenzufuhr in das Bündel zwischen  $r''$  und  $r'''$  bleibt bei dieser Anordnung der Schneide qualitativ unverändert. Quantitativ tritt eine Verstärkung ein durch das neu hinzutretende einfallende Strahlenbündel zwischen  $r_2$  und  $r_3$ , das bei der Spaltmethode durch die untere Spaltbacke  $s_m$  abgedeckt war. Dieses Bündel durchstrahlt auch das Dreieck  $MNR$ , so daß nunmehr der ganze Rhombus  $EMNR$  durchstrahlt ist und ein Bündel gleich intensiver Strahlen zwischen  $r''$  und  $r'''$  nach außen reflektiert, unabhängig von der Eindringungstiefe. Die mit Schneidenmethode aufgenommene Spektrallinie ist demnach zwischen  $r''$  und  $r'''$  in jedem Falle homogen geschwärzt im Gegensatz zu der mit Braggmethode, wenn eine merkliche Eindringungstiefe mitspielt. Dieses Resultat bestätigt die bisher noch nicht berechnete systematische Abweichung der Messungen mit Schneidenmethode einerseits und Braggmethode andererseits, wie sie Weber<sup>1)</sup> und Iwata<sup>2)</sup> gefunden und gedeutet haben.

Die Intensitätskurve der reflektierten Strahlen für den oben behandelten Fall der Steinsalzreflexion von 0,22 ÅE ist durch die Kurven 1 und 5 in Fig. 4 dargestellt. Die Kurve 1

1) A. P. Weber, Ztschr. f. wiss. Phot. 23. S. 149—183. 1925.

2) H. Iwata, Ztschr. f. Phys. 49. S. 217. 1928; vgl. auch M. Siegbahn, Ztschr. f. Phys. 50. S. 443. 1928.

ist sehr nahe gleich der Kurve 1 für die Spaltweite 1 cm bei Benutzung der Braggmethode wie sie oben behandelt wurde.

Um auch den Fall der unmittelbar am Kristall anliegenden Schneide zur Darstellung zu bringen, muß man sich die Schneide bei  $E$  in Fig. 2 aufgesetzt denken. Dann fällt das ganze Bündel zwischen  $r''$  und  $r'''$  fort und nur das zwischen  $r''$  und  $r'$  bleibt in unveränderter Intensitätsverteilung übrig, da durch die Schneide keine einfallenden Strahlen abgeblendet werden.

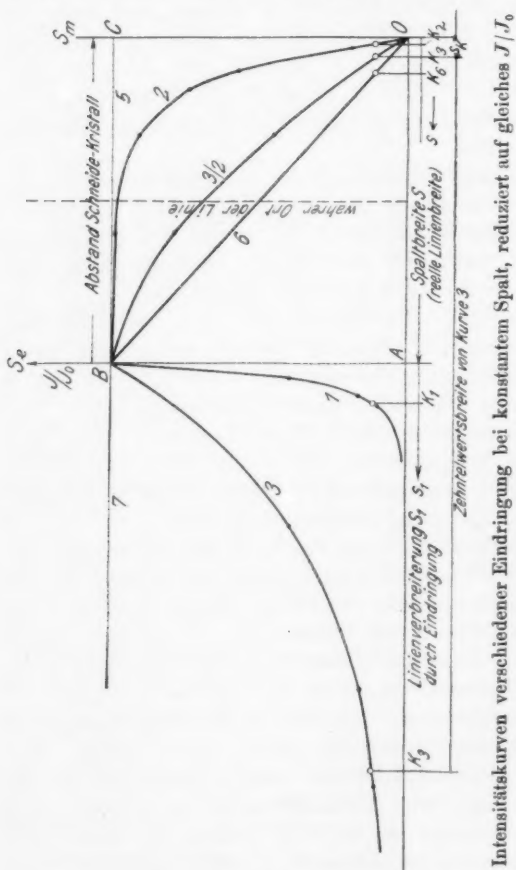
Die graphische Darstellung der Intensitätsverteilung bei der zuletzt beschriebenen Anordnung ist in Fig. 5 gegeben. Sie besteht lediglich aus der Kurve 1 und der Ordinate  $s_e$ . Letztere bildet die durch die Schneide gegebene Grenze der Spektrallinie, die in Fig. 2 durch  $r''$  gegeben ist.

In Fig. 5 sind sämtliche Kurven mit Ausnahme der Kurve 4 nochmals wiedergegeben, jedoch auf gleiche Ordinaten- und gleiche Abszissenwerte der Kurve 1, 2 von Fig. 4 reduziert. Kurve 1, 2 und 5 sind unverändert geblieben. Die Kurve 3, 2 erscheint bei dieser Darstellung stark vergrößert. Die Figur läßt besonders den Begriff der Zehntelwertsbreite gut erkennen, die durch die eingetragenen Abstände zwischen  $k_2$  und  $k_1$  bzw.  $k_3$  und  $k_4$  definiert sind.

Die Kurve 6, 7 stellt den Grenzfall dar, in welchem die Eindringung der Strahlen infolge eines sehr kleinen Wertes von  $\mu$  sehr groß ist. Der Intensitätsanstieg innerhalb des durch den Spalt bedingten Teiles der Spektrallinie würde linear erfolgen. Zwischen diesem Grenzwert 6 und dem durch die Schneidenmethode gegebenen Grenzkurve 5 liegen alle Fälle der Braggmethode. Je kleiner die Eindringungstiefe im Verhältnis zur Spaltweite, desto mehr nähern sich die Kurven der Braggmethode dem Idealverlauf 5 der Schneidenmethode. Die Lochkammermethode erzeugt nicht nur diesen Idealverlauf der Kurve 5, sondern sie macht auch das Zustandekommen der Säume 7, 3 oder 1 unmöglich. Ihr idealer Verlauf ist durch das Rechteck  $ABCO$  gegeben.

Die Fig. 5 dient weiterhin dem Zweck, die Versetzung des Schwärzungsmaximums gegenüber dem wahren Ort der Spektrallinien darzustellen, die infolge der Eindringungstiefe bei den verschiedenen Spektralmethoden hervorgerufen wird.

Bei allen Methoden befindet sich der wahre Ort der Linie in der Mitte zwischen  $A$  und  $O$ . Nur bei der Lochkammermethode fällt das Schwärzungsmaximum einer praktisch ge-



Intensitätskurven verschiedener Eindringung bei konstantem Spalt, reduziert auf gleiches  $J/J_0$

Kurve  $ABC$ : Keine Eindringungstiefe

" 1, 2: Eindringung klein gegen Spaltweite

" 3, 3/2: Eindringung etwa gleich gegen Spaltweite

" 6, 7: Eindringung sehr groß gegen Spaltweite bei sehr kleinem  $\mu$

Fig. 5

messenen Linie mit dieser Mittellinie zusammen, wenn man berücksichtigt, daß die Schwärzungskurve einer experimentell gewonnenen schmalen Spektrallinie zwischen  $B$  und  $C$  statt eines scharfen Rechteckes an allen Ecken stark abgerundete Formen hat.

Das Schwärzungsmaximum aller anderen Kurven liegt bei  $B$ , jedoch bei Berücksichtigung der Kurvenabrundungen zwischen  $B$  und dem wahren Ort der Linie. Das Maximum der Kurve 3, 2, 3 (Braggmethode) dürfte ziemlich genau bei  $B$  liegen, also um fast die halbe Spaltbreite nach kürzeren Wellen zu verschoben. Die Kurve 1, 2 (Braggmethode) hat ihr Maximum etwa in der Mitte zwischen  $B$  und dem wahren Ort der Linie, ist also etwa um ein Viertel der Spaltweite nach kürzeren Wellen zu verschoben.

Ganz anders die Schneidenmethode, die durch die Kurven 1 und 5 dargestellt ist. Ihr Maximum wird erst dann merklich vom wahren Ort der Linie entfernt, wenn die durch die Eindringungstiefe verursachte Saumverbreiterung einen erheblich größeren Betrag besitzt als der Abstand  $Ak_1$  ausmacht, etwa  $Ak_3$  der Kurve 3. Auf jeden Fall ist bei gleicher Eindringungstiefe die Verschiebung des Schwärzungsmaximums erheblich geringer als bei der Braggmethode. Den Braggkurven fehlt auf der rechten langwelligen Seite der Spektrallinie immer der größere Teil der integralen Intensität der Kurvendreiecke  $BCO$ , die bei den Kurven der Schneidenmethode vorhanden ist. Letztere geben daher bei merklicher Eindringungstiefe den wahren Ort der Linie richtiger durch ihr Schwärzungsmaximum wieder als die Braggkurven.<sup>1)</sup> Völlig frei von diesem Versetzungsfehler sind die Lochkamerakurven. Für Präzisionsmessungen ist sie daher die geeignete Methode, um so mehr, als sie auch sonst andere Vorzüge vor den anderen Methoden hat und keinen ihr allein eigenen Nachteil.<sup>2)</sup> Auch die Anforderungen an die Güte des Kristalls, die sie stellt, sind nicht höher als die der Braggmethode, sofern es sich um wirkliche Präzisionsmessungen handelt.

Über die Wirkung der Eindringungstiefe bei der Lochkameramethode kann man sich Rechenschaft geben, wenn man in Fig. 2 die Strahlenrichtung umkehrt. Der Kristall ist links von  $M$  Schicht für Schicht gleichmäßig bestrahlt. Es dringen daher aus dem Kristallinnern nach rechts oben zwischen  $r_1$  und  $r_2$  nur gleich starke Strahlen unter dem

1) Vgl. A. P. Weber, a. a. O.

2) H. Seemann, Phys. Ztschr. 18. S. 242—249. 1917.

Winkel  $\varphi$  heraus, die durch die Spaltschneiden genau begrenzt sind. Die von der Lochkammermethode entworfenen Linien sind daher nicht nur symmetrisch gebaut, sondern auch beiderseits um so scharfrandiger, je besser der Kristall gewachsen ist. Säume auf beiden Seiten oder auf einer Seite sind, abgesehen von der natürlichen Breite der Linien, ein eindeutiges Kriterium für Mosaikwachstum, sofern die Schneidenkanten genügend undurchlässig für die Strahlung der Linien sind.

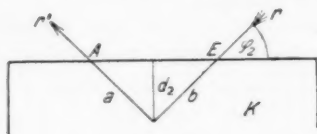


Fig. 6

Fig. 6 zeigt die Reflexion derselben Wellenlänge in II. Ordnung unter einem Winkel, dessen Sinus doppelt so groß ist als in Fig. 1. Sowohl die Absorption, als auch die Streuverluste der Strahlung sind nur gegeben durch die Weglänge  $b + a$ , da die Richtung von  $r$  und  $r'$  wiederum Interferenzrichtungen sind. Der mit merklicher Intensität  $I_a$  noch herausdringende Strahl  $r'$  wird angenähert dieselbe Strecke  $b + a$  durchlaufen haben wie in Fig. 1, wenn der bei  $E$  reflektierte Anteil der primären Strahlung derselbe ist wie bei der Reflexion nach Fig. 1, also bei gleichem  $\frac{I_a}{I_e}$ . Die Eindringungstiefe in Fig. 6 ist demnach annähernd im Verhältnis  $\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2}$  größer als in Fig. 1, solange  $\varphi$  klein ist, etwa bis  $30^\circ$ . Bei großem  $\varphi$  nähert sich die Eindringungstiefe dem Wert  $a$ . Die Reflexionsstellen  $A$  und  $E$  rücken immer näher zusammen und damit verschwindet die Wirkung der Eindringungstiefe auf die Linienverbreiterung. Letztere ist also dem  $\cos \varphi$  proportional, wenn die photographische Platte senkrecht zur Richtung der reflektierten Strahlen steht.

#### Mosaikstruktur

Nach unseren heutigen Kenntnissen besitzen auch sehr gut gewachsene Kristalle feine Mosaikstruktur. Ob die Mosaik-elemente mit zunehmender Güte des Wachstums im all-

gemeinen an Größe abnehmen und auch submikroskopische Dimensionen erreichen, soll nicht erörtert werden. Die Güte des Wachstums, die für Spektroskopie in Frage kommt, wird in der Hauptsache durch die Neigungswinkel der Elemente gegeneinander gekennzeichnet. Man betrachtet als Element einen Volumenteil, der in vollkommener Regelmäßigkeit zusammengefügt ist und daher die Eigenschaft besitzt, die Röntgenstrahlen nach der Braggschen Gleichung mit der Ewaldschen Dispersionsabweichung zu reflektieren.

Für Spektroskopie kommen nur Kristalle in Frage, deren Elemente im Mittel um Bruchteile von Minuten gegeneinander

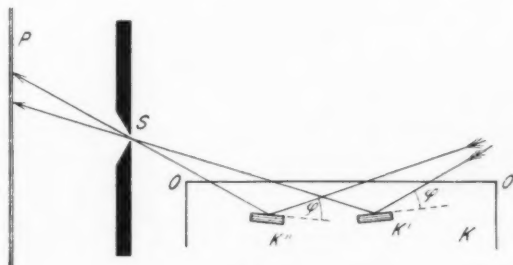


Fig. 7

geneigt sind, für höchste Leistungen sogar nur um wenige Sekunden.

In Fig. 7 ist dargestellt, wie sich die Neigung der Elemente gegeneinander auf die Schärfe der Spektrallinie bei der Lochkammermethode auswirkt. In dem Mosaikkristall sind zwei Kristallelemente  $K'$  und  $K''$  eingezeichnet, deren reflektierende Strukturflächen beide nicht parallel der Oberfläche  $OO$  liegen. Eine von rechts einfallende monochromatische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  wird von  $K'$  und  $K''$  unter dem Winkel  $\varphi$  reflektiert. Der Spalt  $S$  sondert aus den von  $K'$  und  $K''$  reflektierten breiten Strahlenbündeln je ein dünnes Bündel aus, die sich auf der Platte  $P$  als zwei getrennte Spektrallinien der Wellenlänge  $\lambda$  projizieren.

Dasselbe gilt, wenn  $P$  der Brennfleck ist und die photographische Platte rechts vom Kristall liegt. Dreht man den

Kristall nach der Braggschen Drehkristallmethode, um eine Achse, die in seiner Oberfläche verläuft und in der Mitte zwischen Spalt  $S$  und der rechts in Fig. 7 zu denkenden Platte liegt, so bewegen sich während der Drehung die rechts projizierten Spektrallinien auf der Platte, weil die beiden Kristallelemente  $K'$  und  $K''$  seitlich der Drehachse liegen. Es entstehen verwaschene Linien.

Wenn die Neigung der Individuen  $K'$  und  $K''$  gegeneinander sehr klein ist, so träte keine vollständige Aufspaltung der Linien ein, sondern nur eine mehr oder weniger kontinuierliche Verbreiterung, die um so gleichmäßiger würde, je breiter der Spalt war und je mehr Individuen im Gesamtkristall an der Reflexion mitwirkten.

Mit dieser Art der Verbreiterung der Spektrallinien durch einen Mosaikkristall ist die Verbreiterung durch die Eindringungstiefe nicht identisch.

Man erkennt den Unterschied, wenn man an einem sehr guten Kristall eine Aufnahme mit so harten Strahlen nach der Lochkammermethode macht, daß eine starke Eindringung zu erwarten ist. Es entstehen dann sehr scharfe Spektrallinien, wie sie unten beschrieben werden, da die Lochkammermethode die Eindringung eliminiert. Macht man nunmehr in unveränderter Anordnung von Spalt und Kristall, jedoch bei umgekehrter Strahlenrichtung (photographische Platte und Röntgenröhre vertauscht, vgl. Fig. 17), eine Aufnahme, so erhält man einseitig stark verwaschene Spektrallinien, deren Saumbreite, wie oben gezeigt, unmittelbar die halbe Eindringungstiefe darstellt. Nur die geringe Unschärfe der Spektrallinien, die die Lochkameraaufnahme besitzt, muß noch von der Verbreiterung abgezogen werden.

Die im folgenden zu beschreibenden Aufnahmen zeigen den Unterschied mit großer Deutlichkeit. Auf den Originalaufnahmen sind sie noch weit besser erkennbar. Es handelt sich bei der Eindringung um grobe Effekte, die in den beschriebenen Fällen eine direkte Ausmessung ohne Korrekturrechnung unmöglich machen, auch selbst bei geringen Ansprüchen an die Genauigkeit.

Die Schwierigkeit der Berechnung der Eindringungstiefe nach den obigen Formeln liegt, wie schon erwähnt, darin, daß



man den Streukoeffizienten  $\sigma$  nicht ohne weiteres so einsetzen darf, als ob der Kristall streute wie ein Aluminiumblech bzw. wie eine aus Steinsalzpulver gepreßte Platte. Mindestens gilt diese Voraussetzung nicht bei einem idealen Kristall, denn ein solcher müßte durch Interferenz die gesamte einfallende Energie einer Wellenlänge in einer sehr genau definierten Richtung total reflektieren.

Da man praktisch immer mit nicht idealen Kristallen zu rechnen hat, so wird jeder Kristall von außen einfallende Strahlung nicht ausschließlich nach außen total reflektieren, sondern einen mehr oder weniger großen Teil, u. U. sogar den größten Teil der Energie der Strahlung nach innen durch den Kristall hindurch reflektieren. Wenn es zu einer derartigen Reflexion ins Innere nicht käme, würde ein Laue-Diagramm überhaupt nicht entstehen können. Auch die mit durchfallendem Licht arbeitenden Spektralmethoden (Da Andrade-Rutherford, Friedrich-Seemann) würden wegen Lichtschwäche praktisch unbrauchbar sein. In der Tat haben sie diesen Nachteil der Lichtschwäche.

Die in der Praxis verwendeten Kristalle muß man sich aus kleinen Mosaikelementen zusammengesetzt denken, deren Flächen eine sehr geringe Neigung gegeneinander haben. Die durch die Divergenz gemessene Schärfe des Reflexionswinkelsbereiches dieser Elemente ist außerordentlich groß, vielleicht weniger als  $1''$ .

Die Eindringungstiefe läßt sich unter diesen Annahmen so erläutern, wie es Fig. 8 zeigt. Die vier wenig gegeneinander geneigten Mosaikelemente 1, 2, 3, 4 werden von rechts her von monochromatischen Strahlen unter den Reflexionswinkeln getroffen, so daß vier Strahlenbündel an ihm reflektiert werden. Sowohl beim Eintritt durch die Oberfläche  $OO$  des Kristalles, als auch nach der Reflexion bis zum Austritt, durchdringen die Strahlen andere Mosaikelemente, die nicht in Reflexionsstellung liegen, also nicht einem von den vier Elementen genügend genau parallel gerichtet sind. An allen diesen findet demnach keine starke Reflexion statt, sondern nur reine Absorption und schwache Streuung nach vielen Richtungen. Sie sind für harte Strahlen unvergleichlich viel durchlässiger, als die vier in Reflexionsstellung liegenden



lerer Mosaikwinkel, um eine nach Zentimetern zählende Durchstrahlung zu ermöglichen.

Um diese Verhältnisse in Fig. 8 darzustellen, müßte die Divergenz der Strahlen gegeneinander sehr viel kleiner gezeichnet werden, so daß sie fast parallel erscheinen, während der Abstand des am tiefsten liegenden Elementes 2 von der Oberfläche derselben bleibt. Nur bei dieser Annahme ist der außerordentlich große Unterschied in der Schärfe der Lochkameraaufnahmen und der Schneidaufnahmen erklärlich. Das durch Eindringung verbreiterte reflektierte Strahlenbündel einer Spektrallinie muß demnach weitgehend parallel gerichtet sein. Die Parallelität ist leicht meßbar durch gleichzeitige Aufnahmen in verschiedenen Abständen der photographischen Filme vom Spalt, bzw. von der Schneide. Die Linien müssen auf allen Aufnahmen bei gleichwertiger Exposition gleich breit erscheinen, wie es bei den Aufnahmen tatsächlich nachgewiesen wurde. Man erreicht die gleich starke Exposition der Filme durch früheres Herausnehmen der weiter nach der Schneide zu sitzenden Filme.

Abschließend mag noch darauf hingewiesen werden, daß es zur Erklärung der Eindringungstiefe aus der unregelmäßigen Struktur durchaus nicht notwendig ist, Mosaik-elemente von mikroskopischer Größe anzunehmen, sondern es führen auch andere Strukturunregelmäßigkeiten zu demselben Resultat.

Aus diesen Vorstellungen über die Wirkung der Mosaikstruktur ergibt sich in Übereinstimmung mit den obigen praktischen Resultaten für die Wahl des Streukoeffizienten  $\delta$  die Tatsache, daß ein Kristall dann die Streuungseigenschaften eines Kristalliten besitzt, wenn die Neigung seiner Mosaik-elemente nur wenige Sekunden beträgt. Ein solcher Kristall gehört zwar nicht zu den allerbesten auffindbaren Exemplaren, kann aber noch zu Präzisionsmessungen verwendet werden, sofern seine Mosaikstruktur regelmäßig ungleichförmig ist und einen Mittelwert der Reflexionsrichtung ergibt, der mit derjenigen der Spaltfläche übereinstimmt.

#### Beschreibung der Aufnahmen

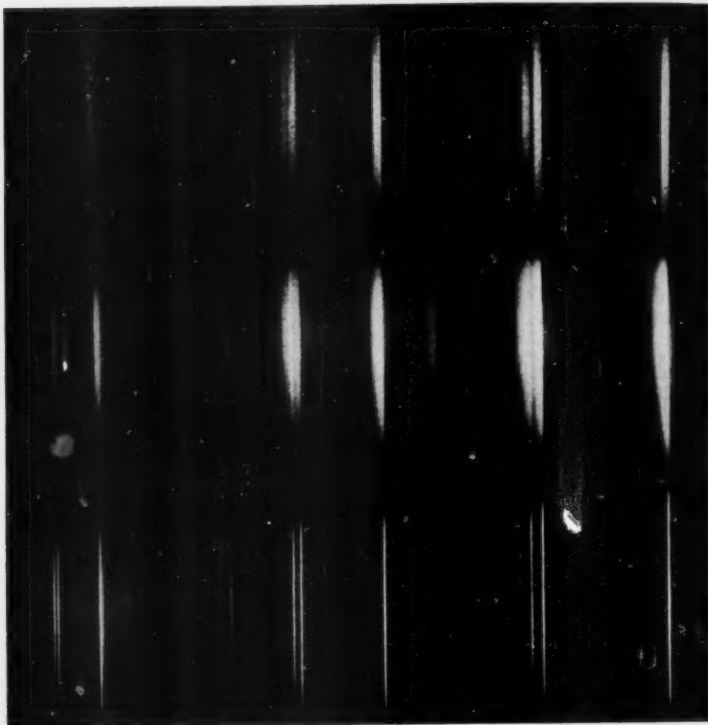
In den Figg. 9, 10 und 11 sind je drei Ordnungen der Platin-L-Serie an Zucker reflektiert wiedergegeben deren Wellen-

längen um 1 ÅE herumliegen. Das Spektrogramm Fig. 10, ist mit der Schneidemethode des Verfassers aufgenommen, bei der die Eindringungstiefe sich durch Linienverbreiterung auswirkt. Man sieht deutlich, wie die rechts liegenden Linien

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11



$\beta$  I  $\alpha$                        $\beta$  II  $\alpha$                        $\beta$  III  $\alpha$

Vergleichs-Aufnahmen des Röntgenspektrums der Platin-L-Serie in drei Ordnungen an Zucker mit Lochkammermethode (Fig. 9 bei weitem Spalt, Fig. 11 bei engem Spalt) und mit Schneidemethode (Fig. 10 bei kleinstem Abstand Schneide-Kristall

III. Ordnung entsprechend den obigen Ableitungen dreimal so breit sind wie die links liegenden Linien I. Ordnung entsprechend den obigen Gleichungen. Die Schneide berührte die Oberfläche des Zuckerkristalls nahezu.

Das Spektrogramm Fig. 11 zeigt dieselbe Aufnahme nach der Lochkameramethode des Verfassers bei der die einfallenden Strahlen zuerst den Kristall treffen und die reflektierten Strahlen zu einem parallelstrahligen Bündel von der Breite des Spaltes ausgeblendet werden. Der Spalt war bei Aufnahme Fig. 11 sehr eng.

Die Aufnahme Fig. 9 ist nach derselben Methode erfolgt, jedoch mit weitem Spalt, der so groß gewählt wurde, daß die  $L\alpha$ -Linien II. Ordnung in der Mitte eben noch nicht aufgelöst wurden. Man sieht mit ziemlicher Deutlichkeit, daß die Linien überall gleich breit sind, abgesehen von der durch Überstrahlung verursachten Verbreiterung der höheren Ordnungen. Es war nicht ganz gelungen, die verschiedene Helligkeit der Ordnungen durch entsprechend variierte Exposition zu kompensieren. Die an sich schwächeren höheren Ordnungen wurden bei dieser Aufnahme durch zu lange Exposition etwas überkompensiert.

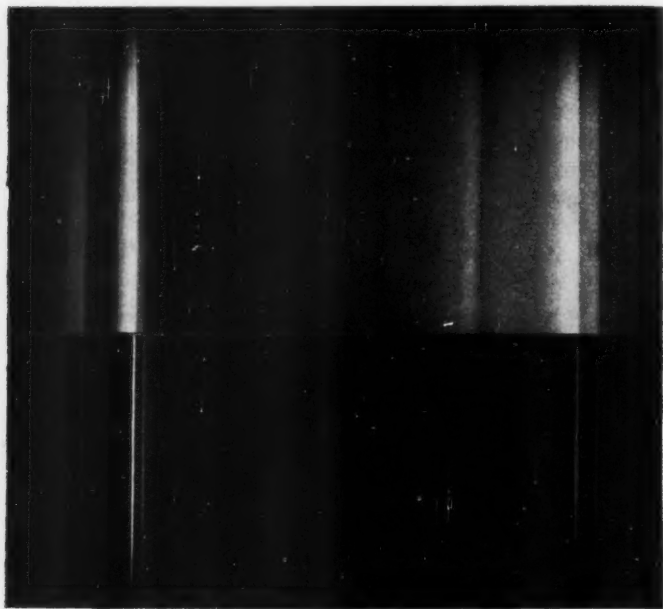
Auch auf Fig. 11 ist die III. Ordnung wesentlich stärker exponiert als die erste und daher etwas verbreitert. Bei den weiter unten beschriebenen Aufnahmen der  $K\alpha$ -Linien des Wolframs an Steinsalz (Figg. 12 und 15) ist die Gleichmäßigkeit der Exposition besser gelungen. Eine Verbreiterung der Linien III. Ordnung gegenüber denen I. Ordnung ist daher nicht erkennbar.]

Wenn bei den obigen Aufnahmen statt Zucker Kalkspat oder Steinsalz genommen worden wäre, so wären die Linienbreiten bei den Aufnahmen Figg. 9 und 11 genau die gleichen geworden, nämlich die der Spaltweite, abgesehen von der durch die natürliche Breite (Divergenz), die Überstrahlung und die kleinen Unregelmäßigkeiten des Kristalls hervorgerufenen Verbreiterungen. Die Aufnahme Fig. 10 dagegen wäre noch wesentlich schärfer geworden als die untere Aufnahme Fig. 12, die keineswegs das Optimum an Linienschärfe darstellt, da die Eindringungstiefe der  $L$ -Serie des Platins, die im Mittel etwa 1  $\text{\AA}$  beträgt, in Steinsalz nahezu und in Kalkspat ganz vernachlässigt werden darf, wenigstens in der I. Ordnung. Es erfordert keine besondere Experimentierkunst, um mit einem guten Kalkspatkristall und unter Benützung der Schneidmethode eine fünfmal größere Auflösung der Linien I. Ordnung zu erreichen als in Fig. 11.

Die Aufnahmen Figg. 12 unten und 14 sollen Musteraufnahmen nach der Lochkameramethode darstellen, die zeigen,

daß es Steinsalzstücke gibt, die den besten Kalkspatstücken nahezu gleichwertig sind,

Spektrogramm Fig. 12 unten zeigt links die I. Ordnung des  $K$ -Spektrums des Wolframs und rechts die II. Ordnung der  $K\alpha$ -Linien, deren III. Ordnung in Fig. 13 für sich allein ab-



Vergleichs-Aufnahmen eines Wolfram- $K$ -Spektrums I. und II. Ordnung an Steinsalz mit Lochkameramethode bei 0,07 mm weitem Spalt (unten) und mit Schneidemethode bei fast berührender Schneide (oben).  
Vergrößerung 4-fach

Fig. 12

gebildet ist. Auf letzterer ist die Auflösung der Linien etwa 10 Proz. ihres gegenseitigen Abstandes von 4,7 XE. Ihre Breite auf der Originalaufnahme ausgemessen beträgt demnach 0,47 XE. Die Fig. 13 ist eine etwa vierfache Vergrößerung der Originalaufnahme, bei welcher der Abstand Spaltplatte 60 cm betrug und die Spaltweite 0,07 mm. Bei diesem Plattenabstand beträgt der gegenseitige Abstand der  $\alpha$ -Linien 1,4 mm. Da die

in Fig. 13 dargestellte Linienbreite 10 Proz. dieses Abstandes beträgt, so ist die Linienbreite auf dem Original etwa 0,14 mm. Das durch den Spalt von 0,07 mm in die Kamera einfallende Strahlenbündel divergierte demnach so wenig, daß es erst in 60 cm Abstand die doppelte Breite erreichte. Der Divergenzwinkel betrug daher 22".

Wie unten gezeigt werden wird, betrug die Schwächungsweglänge der einen Kante der Linien im Kristall einige Zenti-



Lochkamera-Aufnahme der Wolfram-K-Linien in III. Ordnung an Steinsalz. Vergrößerung etwa 4-fach. Spaltweite 0,07 mm

Fig. 13



Lochkamera-Aufnahme der Wolfram-K-Serie in I. Ordnung an Kalkspat. Vergrößerung etwa 4-fach. Spaltweite 0,1 mm

Fig. 14

meter. Wenn auf dieser recht großen Weglänge nur eine so kleine Ablenkung des projizierenden Strahlenbündels erzeugt wird, wie sie die Aufnahmen zeigen, so beweist das eine Güte des Kristallwachstums, wie sie bei Steinsalz nahezu unbekannt ist. Steinsalz gilt allgemein als so schlecht, daß es kaum noch als Spektrometerkristall für genauere Messungen betrachtet wird.

Zum Vergleich ist in Fig. 14 die I. Ordnung der K-Serie des Wolframs wiedergegeben, die mit einem ausgesucht schönen Stück Kalkspat bei 0,1 mm weitem Spalt und Lochkamera-methode aufgenommen wurde. Der Abstand Spalt-Platte betrug hier 48 cm, die Vergrößerung des Originals auf der Abbildung

ist dreifach. Der Abstand der  $\alpha$ -Linien voneinander auf dem Original betrug etwa 0,4 mm, ihre Breite 0,2 mm. Die Schärfe der Begrenzung der Linien, die auf den Originalen unter dem Mikroskop erkennbar ist, unterscheidet sich nicht von der Rand-schärfe der Steinsalzaufnahmen.

Da sowohl bei der Auswahl des Steinsalzes als auch des Kalkspates ein Vorrat von vielen hundert röntgenspektroskopisch geprüften Exemplaren zur Verfügung stand, so kann mit Sicherheit angegeben werden, daß die Güte der vier benutzten Steinsalzkristalle so ziemlich die höchste auffindbare war und daß die Mosaikwinkel, auf die die Divergenz der Strahlenbündel zum größten Teil zurückzuführen ist, sehr klein waren.

Von den Ausmaßen der Linienverbreiterung infolge der Eindringungstiefe von Wolfram-K-Strahlung in Steinsalz gibt Fig. 12 ein Bild. Die untere Hälfte der Aufnahme ist nach der Lochkameramethode aufgenommen, die obere nach der Schneidenmethode. Die beiden Aufnahmen sind so übereinander gesetzt, wie sie im Spektrographen entstanden sind. Der Kristall wurde in seiner Fassung beim Übergang von der einen zur anderen Methode parallel sich selbst verschoben, wie weiter unten beschrieben werden soll.

Die Verbreiterung der Linien bei der Schneidenmethode nach dem links liegenden Nullpunkt zu ist so beträchtlich, daß die  $K\alpha_2$ -Linie in I. Ordnung mit ihrem nach links sich erstreckendem Saum die  $K\alpha_1$ -Linie ein gutes Stück überdeckt, so daß scheinbar eine dritte breite Linie zustande kommt.

Fig. 15 soll dazu dienen, die Linienverbreiterung bei der Braggmethode gegenüber der Lochkameramethode darzustellen. Die obere Aufnahme ist eine Lochkameraaufnahme mit 0,2 mm weitem Spalt der Wolfram K-Linien in drei Ordnungen an Steinsalz reflektiert bei einem Abstand Spaltplatte von 30 cm. Die Auflösung ist entsprechend geringer als die Aufnahme der Fig. 13 unten. Die untere Aufnahme von Fig. 16 ist bei gleicher Spaltweite wie bei Fig. 13 aufgenommen, während der Kristall zwischen Spalt und Platte saß und zwar ruhend, damit durch ungenaue Zentrierung des Kristalles keine Veränderung der Schärfe der Aufnahme erfolgen konnte. Die Exposition der I. Ordnung der K-Linien unten links ist stark zurückgehalten worden um die Überlagerung der beiden  $K\alpha$ -Linien



zu einer dritten Pseudolinie zu zeigen. Auch in der II. Ordnung in der Mitte des Bildes ist diese Überlagerung bei entsprechend längerer Exposition dieser Gruppe sehr deutlich erkennbar.



Vergleichs-Aufnahmen der Wolfram-K-Serie in I., II. und III. Ordnung an Steinsalz, oben mit Lochkammermethode bei 0,2 mm weitem Spalt, unten mit Braggmethode bei 0,2 mm weitem Spalt

Fig. 15

Auch in der II. Ordnung ist eine geringe Verstärkung der Überlagerungszone der beiden auseinandergezogenen Spektrallinien auf dem Original noch erkennbar.

Der Hauptzweck der Aufnahme war aber der, auch die verwaschene Seite der Spektrallinie scharf zu begrenzen dadurch, daß ans Ende des Kristalles *K* (Fig. 16) eine Metallblende *B* gesetzt wurde, die dem Austritt tief eingedrungener Strahlen eine Grenze setzte.

Der von der Oberfläche reflektierte Strahl  $r''$  bildet die stark belichtete Kante der Spektrallinie (rechts auf den Figg. 10 bis 15), der aus der Tiefe reflektierte Strahl  $r'$  bildet die Grenze auf der kurzwelligen, schwach exponierte Seite der Linien (links auf dem Spektrogramm), da die aus noch größerer Tiefe aus dem Kristall herausgelangenden Strahlen von der Blende *B* abgefangen werden.

In Fig. 15 ist diese scharfe Begrenzung auf der linken Seite der II. Ordnung der *K*  $\alpha$ -Linien gut zu erkennen und

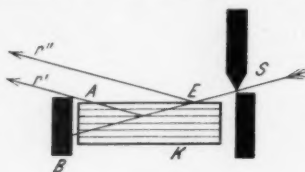


Fig. 16

auch noch in der III. Ordnung, wenn auch blässer infolge der oben beschriebenen Verstärkung des kontinuierlichen Spektrums.

Die wirkliche Eindringungstiefe, wie sie eingangs definiert wurde, war demnach noch beträchtlich größer. Zur Messung geeigneter ist jedoch die in Fig. 15 nachgewiesene begrenzte Eindringungstiefe. Diese projiziert sich bei den kleinen Reflexionswinkeln bis zu  $6^\circ$  auf dem Spektrogramm Fig. 15 in doppelter Breite, die durch die Reproduktion auf das 3,74fache vergrößert ist, in II. Ordnung auf 3 mm und in III. Ordnung auf 4,5 mm. Die wirkliche Eindringungstiefe betrug daher bei dem Reflexionswinkel von  $4,4^\circ$  für die II. Ordnung der  $\alpha$ -Linien

$$\frac{3}{2 \cdot 3,74} = 0,4 \text{ mm und in der III. Ordnung bei } 6,6^\circ \frac{4,5}{2 \cdot 3,74} = 0,6 \text{ mm.}$$

Die I. Ordnung ist auf der Reproduktion nicht deutlich genug ausmeßbar. Auf den Originalen hatte sie eine Breite von 0,4 mm. Das Verhältnis  $0,4 : 0,8 : 1,2 = 1 : 2 : 3$  entspricht genau den durch die Blenden gegebenen geometrischen Verhältnissen der Fig. 15.

In der Fig. 12 oben, die nach der Schneidenmethode (*W-K*-Strahlung) aufgenommen war, hat sich die Eindringungstiefe gleichfalls nicht voll auswirken können, weil der Kristall nicht lang genug war und mit einer ähnlichen, aber weiter von der Schneide entfernten Blende versehen war, wie in Fig. 15, um die direkt durchgehenden Strahlen abzublenden. Es ist daher wieder auf der kurzwelligen Seite eine scharfe Begrenzung erkennbar. Die *K $\alpha$* -Linie in I. Ordnung erscheint auf der Fig. 12 oben 3 mm breit. Da sie dreifach vergrößert ist, betrug die begrenzte Eindringungstiefe also  $\frac{1}{3}$  mm.

In der II. Ordnung der Aufnahme Fig. 12 ist eine scharfe Grenze auf der kurzwelligen Seite nicht feststellbar. Die Schwärzung der Linie verläuft in dem gleichfalls stark geschwächten kontinuierlichen Spektrum, das sich aus dem Spektrum I. Ordnung an dieser Stelle (um  $0,2 \text{ \AA}$  herum) und

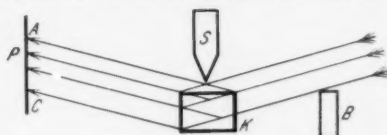


Fig. 17

aus dem Spektrum II. Ordnung (um  $0,4 \text{ \AA}$  herum) additiv zusammensetzt.

Die Eindringungstiefe kann nicht nur, wie in dem Beispiel gezeigt, Millimeter betragen, sondern Zentimeter bei entsprechend leichten Kristallen z. B. Zucker und harten Strahlen. Es können für harte Strahlen Kristalle gefunden werden, die aus ihrem ganzen Volumen heraus monochromatische Bündel paralleler Strahlen herausreflektieren und auf einer photographischen Platte in genügendem Abstände ein Spektrum entwerfen, dessen Spektrallinien durch Parallelprojektion der Umrisse des Kristalls entstanden sind.

Schon bei der in Fig. 17 dargestellten Anordnung eines 12 mm langen Steinsalzkrystalles wird die *W-K $\alpha$* -Linie vom ganzen Volumen des Kristalls *K* so intensiv reflektiert, daß der Kristall sich in seiner vollen Breite auf die photographische Platte *P* projiziert. Durch Verschieben der Blende *B* nach *S* zu kann man den durchstrahlten Teil des Kristalls beliebig

verkleinern und damit die Breite  $AC$  der Spektrallinie entsprechend verringern. Wie eine große Anzahl Aufnahmen an Steinsalzkristallen von 10—15 mm Länge ergab, ist die aus der linken Seitenfläche der Fig. 17 austretende  $W$ - $K$ -Strahlung fast ebenso intensiv wie die an der Oberfläche unmittelbar unter der Schneide reflektierte. Der oben erwähnte Kalkspatkristall ließ jedoch bei einer Durchstrahlungslänge von 9 mm fast nichts hindurch. Er reflektierte fast nur an der Oberfläche. Die Lichtstärke der Reflexion war in Übereinstimmung mit sehr zahlreichen Vergleichsversuchen mit anderen Exemplaren viermal geringer als bei guten Steinsalzkristallen.<sup>1)</sup> Nur unter mäßig guten Steinsalzkristallen findet man hin und wieder auffallend stark reflektierende. Die von Kuhlenskampff und Wagner<sup>2)</sup> gefundene Vergrößerung der Lichtstärke der Reflexion an polierten Steinsalzflächen ist mit dieser Verschiedenheit der Reflexionsfähigkeit der natürlichen Spaltflächen, die zum Schutz gegen Umkristallisieren der Oberfläche bei allen Kristallen mit Zaponlack sofort nach dem Spalten dünn lackiert waren, nicht zu vergleichen. Steinsalz polieren heißt ihn oberflächlich verschmieren. Es bildet sich eine diffus reflektierende Kruste.

Eine hohe Auflösung sehr harter Linien stellt ganz erhebliche Anforderungen an die Konstruktion des Spektrographen und an die Güte des Kristalls. Es müssen dabei Bedingungen erfüllt werden, die bei der Spektroskopie mittelharter Strahlen ganz vernachlässigt werden können. Im wesentlichen handelt es sich um die Erzielung der Undurchlässigkeit der Spaltbacken und die Vermeidung von Sekundärstrahlen an allen Blendenkanten, deren genaue Beschreibung an dieser Stelle jedoch zu weit führen würde.

Die durch die Eindringungstiefe hervorgerufenen qualitativen und quantitativen Fehler im Spektrum lassen sich nur durch die Wahl der geeigneten Methode beseitigen. Die Lochkammermethode ist diejenige, die sich am besten hierfür bewährt hat.

#### Der Spektrograph

Der Spektrograph, der zu den Aufnahmen benutzt wurde, ist in Fig. 19 abgebildet. Es ist das seit mehreren Jahren im

1) Vgl. M. v. Laue, *Ann. d. Phys.* **56**. S. 477. 1918.

2) F. Wagner u. H. Kuhlenskampff, *Ann. d. Phys.* **68**. S. 369. 1922.

Handel befindliche Normalmodell<sup>1)</sup> des Spektrographen des Verfassers. Die nähere Beschreibung des Prinzips befindet sich an anderer Stelle.<sup>2)</sup> Der Apparat ist speziell für Präzisionsmessungen und Kristalluntersuchungen der obigen Art konstruiert worden. Besonders wertvoll erwies sich auch hier das Anschlagprinzip und die Verwendung von brückenförmigen Kristallträgern mit mikrometrischer Feinverstellung des Kristalls.

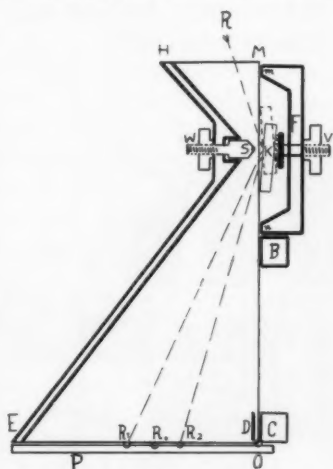


Fig. 18a

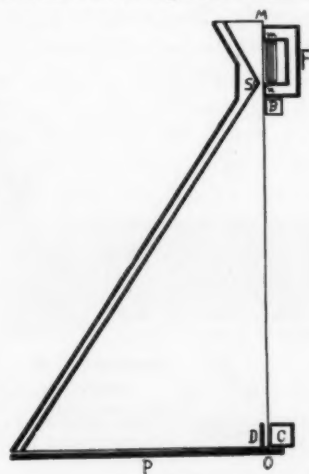


Fig. 18b

Fig. 18a zeigt die Kristallbrücke  $F$  (entsprechend der Brücke  $F$  in Fig. 19), die mit ihren Füßen  $m$  und  $n$  an der eben geschliffenen Seitenfläche  $MO$  des Spektrographen anliegt. Diese Schliiffäche ist an dem in Fig. 19 abgebildeten Spektrographen nicht durchgehend bis  $O$  (Fig. 18a), sondern nur bis  $B$  (Fig. 18a) ausgeführt. An der Stelle des Klotzes  $B$  in Fig. 18a befindet sich in der Ausführung der Fig. 19 eine verstellbare Blende, deren Schraubenkopf in Fig. 19 erkennbar ist. Sie dient zum Abblenden des direkt durchfallenden Lichtes, wenn die Schneide  $S$  größeren Abstand von der Ebene  $MO$  besitzt. Die Wolframscheide  $S$  ist mit der Mikrometervers-

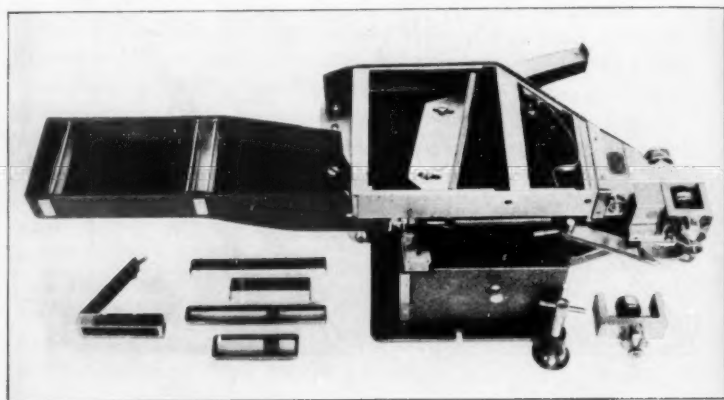
1) **Hersteller:** Seemann-Laboratorium Freiburg i. Br.

2) H. Seemann, *Phys. Ztschr.* **27**, S. 10—22, 1926.

schraubung *W* fein verstellbar und auswechselbar. Für die beschriebenen Messungen mit harten Strahlen wurde eine Schneide mit  $170^\circ$  Schneidenwinkel benützt, die hinreichend undurchlässig war. Der Unterschied gegenüber Blei oder Wismut ist gering.

Zur Benützung der Schneidenmethode wird eine der beiden Brücken in ähnlicher Stellung wie in Fig. 18a angebracht. Man schiebt sie längs *MO* so weit, bis die Schneide *S* der gewünschten Stelle des Kristalls gegenübersteht.

C



F

Spektrograph für Lochkamera-Schneiden- und Fenster-Methode mit Verlängerungsansatz, ohne Deckel abgebildet, auf Schwenkuhrwerk rollend. Schwenkbereich  $45^\circ$

Fig. 19

Zur Benützung der Lochkameramethode wird die kleinere Kristallbrücke *B* der Fig. 19, die in Fig. 18b mit *F* bezeichnet ist, eingesetzt in der Weise, wie Fig. 18b es zeigt. Die Wolframkante *n* des Brückenfußes wird mit Hilfe einer besondern optischen Vorrichtung mit Lupe gegenüber *S* gebracht, so daß *S* und *n* den Spalt bilden. Der Kristall sitzt dann vor dem Spalt. Will man ihn hinter dem Spalt benützen, so schiebt man die Brücke *F* der Fig. 18b so weit nach *O* zu, daß die innere Brückenkante *m* gegenüber *S* steht.

Die Verstellvorrichtungen der Schneide und Brücken ist in Fig. 18 b fortgelassen. Der Kristall *K* ist in beiden Brücken auf einem Tisch festgekittet, der mittels der Feinverstellungsschraube *V* vor und zurück verstellt werden kann und außerdem um die Achse von *V* gedreht sowie allseitig geneigt und allseitig parallel in der Ebene *MO* verschoben werden kann.

Die Einstellung der kleinen Kristallbrücke in die Lage der Fig. 18 b wird erleichtert durch einen in Fig. 19 links von *B* sichtbaren, herausnehmbaren Metallklotz, der als Anschlag für die Brücke dient und auf genaues Maß geschliffen ist. Er entspricht der Lage nach dem Klotz *B* von Fig. 18 b.

Vielfach konnte auch ohne Kristallbrücke durch einfachen Anschlag der Kristallfläche an die plan geschliffene Anschlagfläche gearbeitet werden. Wegen der Empfindlichkeit der Steinsalzkristalle auch gegen Druck wurden zwischen die Druckfedern und den Kristall Schwammgummipolster eingelegt. Die Sicherheit der Aufstellung des Kristalls und die Reproduzierbarkeit dieser Stellung ist bei Kristallen mit großen guten Spaltflächen durch diesen einfachen Anschlag der Schlifffläche des Spektrographen unübertrefflich.

Die außerordentliche Festigkeit und der massive Bau der aus einem Stück gegossenen Hauptkamera ermöglichte auch Präzisionsaufnahmen bei starken Temperaturunterschieden. Der Kopf der Kamera, der von der stark erhitzten Röntgenröhre teilweise bestrahlt wurde, war  $1^{\circ}$ – $2^{\circ}$  wärmer als die links auf der Abbildung sichtbare, abnehmbare Verlängerungskamera, die einen Plattenabstand bis zu 60 cm von der Schneide, bzw. vom Spalt zuließ. Uhrwerksantrieb gewährleistet erschütterungsfreie Schwenkung.

Jeder Stellungswechsel des Kristalls oder der Kristallbrücke erforderte eine Arbeit von wenigen Sekunden.

Die flache trapezförmige Hauptkamera rollt auf dem darunter sichtbaren Schwenkwerk auf einer Laufbahn um eine Achse, die durch die Schneide geht.

#### **Die Veränderung des Spektralbildes durch die Spaltweite, Spektralmethode und die Eindringungstiefe**

Eine ähnliche linienverbreiternde Wirkung wie die Eindringung tritt auch durch eine Erweiterung des Spaltes ein.

Beide Erscheinungen summieren sich. Es mag zunächst eine anschauliche graphische Darstellung der Schwärzungsverstärkung des kontinuierlichen Spektrums durch Spalterweiterung behandelt werden.

In Fig. 20a ist an Stelle eines Intervalles des kontinuierlichen Spektrums eine Reihe von sechs Spektrallinien im Querschnitt des Spektrums dargestellt, die einen solchen Wellenlängenabstand haben und so breit sind, daß sie sich gegenseitig nahezu berühren. Die Länge  $AB$  stellt demnach das Wellenlängenintervall auf dem Spektrogramm dar und die Höhe (Ordinate) die Schwärzung.

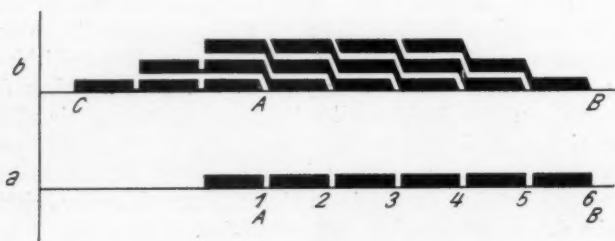


Fig. 20

Verbreitert man den Spalt durch Verschieben der Spaltbacke, die die linken Ränder der Linien begrenzt, so verbreitert sich jede der sechs Linien um den gleichen Betrag nach der linken Seite. In Fig. 20b möge die Wirkung einer Verbreiterung auf das Dreifache nach links dargestellt sein. Die eintretende Überlagerung der verbreiterten sechs Linien ist in der Weise anschaulich gemacht, daß die Verbreiterungen staffelförmig übereinandergeschoben worden sind, soweit es notwendig ist; nur der Streifen 1 kann einfach in seiner Richtung nach links verlängert werden.

Die Umrisse der Gesamtfigur zeigen so die entstehende Intensitätsverteilung und auch die qualitative Veränderung des Spektralbildes. Man sieht, daß nur am Orte der Linien 1, 2, 3, 4 eine Verdreifachung der Schwärzung entstanden ist, während die Randwirkung sowohl rechts als auch links eine lineare Abstufung erkennen läßt. Beim Übergang zu unendlich feiner Aufteilung des Spektrums in derartige Komponenten



wird die ganze Figur zu einem Trapez mit mehr oder weniger schrägen Seitenlinien je nach dem Grade der Verbreiterung des Spaltes.

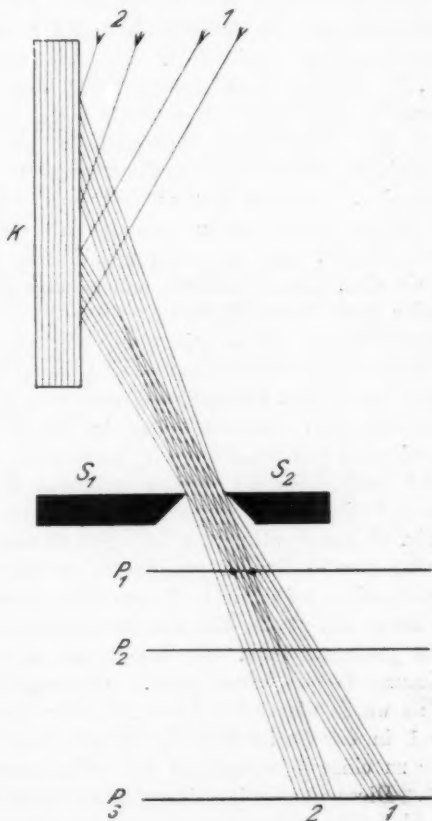


Fig. 21

Die qualitative Veränderung findet nur auf der Seite statt, nach der die Linien sich verbreitert haben (links).

Durch die Spalterweiterung tritt demnach, wie Fig. 20b zeigt, auch eine qualitative Veränderung des Spektralbildes

ein, die bei dessen Ausmessung berücksichtigt werden muß. Bei unendlich feiner Unterteilung des kontinuierlichen Spektrums verschwindet die Länge der Streifen gegenüber der Spaltweite. Letztere wird durch die Verbreiterung  $AC$  direkt dargestellt. Diese Strecke ist demnach abzuziehen von der gesamten gemessenen Figurbreite  $CB$ .

In Fig. 21 ist der Strahlengang, durch den die Überlagerung eintritt, dargestellt. Der Spalt  $S_1 S_2$  entwirft auf der Platte  $P$  zwei benachbarte Wellenlängen, die durch die beiden am Kristall reflektierten Strahlenbündel 1 und 2 gekennzeichnet sind. Befindet sich die Platte in der Lage  $P_3$ , so sind die beiden Spektrallinien etwa um ihre eigene Breite voneinander getrennt. In  $P_2$  berühren sie sich und in  $P_1$  überlagern sie sich. Die Auflösung wächst also proportional den Abständen von  $P$  vom Spalt.

Dieselbe Wirkung, wie sie hier durch Veränderungen des Abstandes Spalt-Platte hervorgerufen wird, kann man durch Verbreiterung des Spaltes erzielen, während man den Plattenabstand konstant hält. Erweitert man in Fig. 21 den Spalt durch Verschiebung der Spaltbacke  $S_1$  nach links, so werden beide Bündel nach links hin breiter, während ihre rechten Kanten stehen bleiben. Es entsteht also bei  $P_2$  dasselbe Bild, wie es in Fig. 21 bei  $P_1$  vorhanden ist. Die Gesamtintensität, mit der beide Strahlenbündel gemeinsam auf die Platte  $P_1$  auf der durch die zwei kleinen Punkte begrenzten Strecke wirken, ist durch die Dichte der gekreuzten Schraffierung an dieser Stelle gekennzeichnet. Es kommt auf dieser Strecke zur Summierung beider Intensitäten. Verdoppelt man die Spaltweite, so würde die rechte Linie 2 in der Ebene  $P_2$  die linke Linie 1 in der Breite der Fig. 21 voll überlagern. Es käme daher zu einer Verdoppelung der Schwärzung am Orte der Linie 1. Diese Proportionalität der Schwärzung mit der Spaltbreite bleibt bestehen, wenn außer den beiden Wellenlängen 1 und 2 noch beliebig viele in der Nachbarschaft vorhanden sind, also auch beim Übergang zum Kontinuum.

In der Fig. 22 ist die Schwärzungsverstärkung eines Intervalls des kontinuierlichen Spektrums im Vergleich mit zwei Spektrallinien, die ihm überlagert sind, dargestellt. In Fig. 22a ist der Spalt sehr eng, so daß das kontinuierliche Spektrum

*AB* sehr wenig geschwärzt ist. Die Spektrallinien *D* und *E* sind entsprechend der geringen Spaltweite sehr schmal. Ihre vielfach größere Schwärzung ist durch ihre Höhe dargestellt, gerechnet von dem Rande der Kurve des kontinuierlichen Spektrums. In Fig. 22b ist der Spalt dreimal breiter gewählt

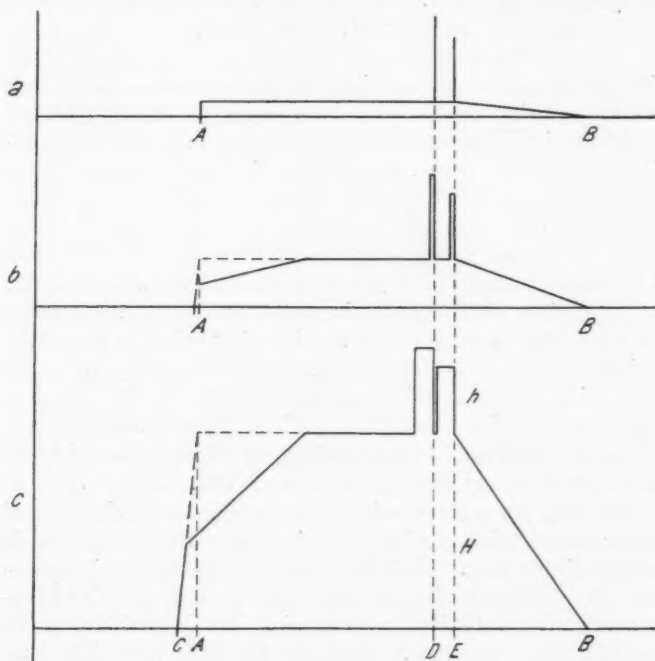


Fig. 22

als in Fig. 22a. Dadurch sind die Spektrallinien dreimal breiter geworden. Ihre Höhe über dem kontinuierlichen Spektrum ist unverändert geblieben. Dagegen hat sich die Höhe der Schwärzungskurve des kontinuierlichen Spektrums verdreifacht gegenüber Fig. 22a. Das Schwärzungsverhältnis der Linien zum kontinuierlichen Spektrum ist dadurch wesentlich kleiner geworden. Der Kontrast bei der Betrachtung des Spektrogrammes hat sich sehr stark verringert. Vervielfacht man weiterhin die

Spaltweite der Fig. 22b, so entsteht das Bild Fig. 22c, auf dem die Spektrallinien sich berühren und nur noch als relativ kleine Erhöhung der Kurve des kontinuierlichen Spektrums erscheinen.

Die quantitative Veränderung des Spektralbildes ist durch die Länge  $AC$  gegeben. Auch bei der Fig. 22 ist angenommen, daß die Spalterweiterung nach links erfolgt.

Die Ausführungen zeigen auch umgekehrt, daß das kontinuierliche Spektrum auf einer Spektralaufnahme theoretisch beliebig geschwächt werden kann, ohne die Schwärzung der Spektrallinien herabzusetzen dadurch, daß man den Spalt beliebig verengert. Voraussetzung ist ein idealer Kristall ohne Wärmebewegung und absolute Monochromasie der Spektrallinien, so daß das vom Spalt aus geblendete Bündel einer Wellenlänge aus genau parallelen Strahlen besteht und daher auf seinem ganzen Wege genau so breit bleibt wie der Spalt.

Praktisch sind diese Bedingungen nur sehr unvollkommen erfüllt. Man gelangt daher zu einer je nach dem benutzten Kristall optimalen Auflösung, die durch weitere Spaltverengung nicht mehr merklich gebessert wird, da die aus dem Spalt austretenden Bündel in gleichem Maße divergieren und sich daher um den Tangentenbetrag der Divergenzwinkel überlagern, unabhängig vom Abstand der Platte. Der Divergenzbetrag wird gemessen durch die Breite der Spektrallinien bei dieser Grenzspektralbreite, die bei einigen Hundertstel Millimetern liegen mag. Verändert man also die Spaltweite unterhalb dieser Grenzbreite, so tritt keine Veränderung der Überlagerung der Wellenlängen mehr ein. Die Intensitätsverhältnisse bleiben ungeändert, nur die absolute Intensität bzw. Schwärzung jeder Stelle des Spektrums variiert proportional der Spaltweite.

Diesen Grenzfall erreicht die in Fig. 23 dargestellte Zweikristallmethode unabhängig von der Spaltweite. Hier wird das zu analysierende Strahlenbündel nacheinander an zwei Kristallen reflektiert. Die beiden als gleichartig angenommenen Kristalle  $K_1$  und  $K_2$  sind gegeneinander um den Winkel  $2\varphi$  geneigt. Die von der Antikathode  $A$  kommenden und an der Schneide  $B$  vorbeigehenden Strahlen werden an dem Kristall  $K_1$  in der gewöhnlichen Weise spektral zerlegt reflek-

tiert, jede Wellenlänge in Gestalt eines breiten Bündels paralleler Strahlen unter dem ihr eigenen Winkel. Nur eines dieser Bündel trifft auch den Kristall  $K_2$  unter ihrem Reflexionswinkel  $\varphi$ , und zwar dann, wenn  $K_2$  gegen  $K_1$  unter dem Winkel  $2\varphi$  geneigt ist. Der Kristall  $K_2$  vermag daher in jeder Stellung nur eine von  $K_1$  kommende Wellenlänge zu reflektieren. Fängt man dieses Bündel bei  $C$  in einer Ionisationskammer oder auf einer photographischen Platte auf, so kann man dessen Intensität aus dem Ionisationsstrom bzw. der Schwärzung der Platte messend verfolgen. Dreht man den Kristall  $K_1$  in eine andere Reflexionsrichtung  $\varphi_2$ , so mißt man

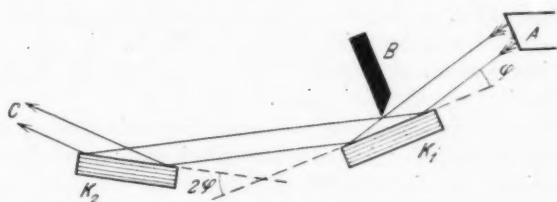


Fig. 23

eine andere, streng monochromatische Wellenlänge, deren Intensität im Vergleich zu der ersteren genau proportional ist dem wahren Intensitätsverhältnis der beiden Strahlungen im Primärbündel, abgesehen von den für die verschiedenen Wellenlängen verschiedenen Reflexionskoeffizienten, der verschiedenen Absorption auf der photographischen Platte, in der Ionisationskammer usw. Die Methode arbeitet mit verschiedenartigen Kristallen ebenso wie mit gleichartigen. An Stelle von  $2\varphi$  ist dann  $\varphi_1 + \varphi_2$  zu setzen. Auch die ungleichmäßige Intensitätsverteilung auf dem Brennfleck, die sich auf der photographischen Platte bei  $C$  geometrisch genau projizieren würde (Parallelprojektion), würde bei der Ionisationskammermessung herausfallen und auf der photographischen Platte sich eliminieren lassen, indem man nur an den ähnlichen Punkten die Schwärzung mißt.

Jedenfalls würde der Abstand der Schneide  $B$  von Kristall  $B_1$  nichts an dem Resultat ändern. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse würden nicht dadurch, beeinflusst.

Ganz anders bei den Spaltmethoden mit einem Kristall. Hier ist der Spalt das Element der spektroskopischen Methode, das die Auflösung bedingt, während die obige Zwei-Kristallmethode grundsätzlich nur mit dem Maximum der Auflösung arbeiten kann.

#### Die Skala der Kristallröntgenspektren und die Schwärzungsverteilung im Spektralbild

Die obigen Betrachtungen über die Auflösung des Spektrums in Abhängigkeit von der Spaltweite bezogen sich auf so eng benachbarte Spektralgebiete, daß das Verhältnis der Spaltweite bzw. Linienbreite zur Wellenlänge als konstant betrachtet werden konnte. Infolge der linearen Wellenlängenskala der Spektrogramme ändert sich dieses Verhältnis, die sog. „relative Linienbreite“, proportional der Wellenlänge des Spektralgebietes, in dem die Linie liegt.

Hätten Kristallspektrogramme eine logarithmische Wellenlängenskala, auf der jede Oktave gleich lang erscheint (wie z. B. bei der Klaviertastatur), so würde eine konstante Spaltweite bzw. Linienbreite im ganzen Spektrum die gleiche „relative Breite“ haben, d. h. den gleichen Bruchteil einer Oktave ausmachen, denn in einer logarithmischen Wellenlängenskala erscheint das gleiche Wellenlängenintervall überall in gleicher Breite.

Die Kristallspektrogramme haben jedoch eine Wellenlängenskala, die sich in folgender Weise aus dem Bragg'schen Gesetz berechnet.<sup>1)</sup> Für einen Spektrographen mit einem Kristall von der Gitterkonstante  $2d$  und dem Abstand  $l$  Spalt-Platte ergibt sich der Abstand  $a$  einer Wellenlänge  $\lambda$  vom Nullpunkt zu

$$(11) \quad \begin{cases} \lambda = 2d \sin \varphi = 2d \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \varphi}} = \frac{2d}{\sqrt{1 + \frac{l^2}{a^2}}} \\ a = \frac{l \cdot \lambda}{\sqrt{(2d)^2 - \lambda^2}} \end{cases}$$

1) Um den gemessenen  $\operatorname{ctg} \varphi = \frac{l}{a}$  in den entsprechenden  $\sin \varphi$  zu verwandeln zur Benutzung in der Bragg'schen Formel, sucht man bekanntlich in der Logarithmentafel den  $\log \operatorname{ctg} \varphi$  auf und liest den danebenstehenden  $\log \sin \varphi$  ab. Analoges gilt für die Tabelle der natürlichen Werte der Kreisfunktionen.

Die Formel zeigt, daß die Abweichung von der Linearität der Skala erst in Erscheinung tritt, wenn  $\lambda$  von der Größenordnung  $2d$  ist, bei  $\varphi = 30^\circ$  bzw.  $\frac{a}{l} = \frac{1}{3}\sqrt{3}$  beträgt sie wenige Prozent und äußert sich erst von etwa  $45^\circ$  an in sehr stark zunehmender Abstandsvermehrung der Skalenteile. Die Verringerung der relativen Breite der Spektrallinien im Verhältnis zu Wellenlänge nimmt daher in diesem Spektralgebiet entsprechend schnell zu, während sie in dem annähernd linearen Bereich der Wellenlängenskala proportional der Wellenlänge wächst.

Ein Beispiel möge die Verhältnisse erläutern. Bei der Spektroskopie sehr harter Strahlen bis zu  $0,05 \text{ \AA}$  hat sich eine Spaltweite von  $0,5 \text{ mm}$  bei dem Abstand Spalt-Platte von  $l = 56 \text{ cm}$  am besten bewährt. In der Oktave von  $0,005$  bis  $0,01 \text{ \AA}$ , die nach Formel (1) eine Breite von  $0,5 \text{ mm}$  hat, würde eine Wellenlänge von  $0,01 \text{ \AA}$  von einem solchen Spalt demnach in der vollen Breite dieser Oktave entworfen werden. Von einer Auflösung könnte also überhaupt nicht gesprochen werden.

Bezeichnet man die Oktave von  $0,005$  bis  $0,01 \text{ \AA}$  als die erste, so würde die Oktave  $0,16$  bis  $0,32 \text{ \AA}$ , in der die  $K$ -Linien der meisten Schwermetalle liegen, eine Breite von  $16 \text{ mm}$  haben. Die Spalt- bzw. Linienbreite von  $0,5 \text{ mm}$  betrüge demnach  $1/32$  Oktave. Die Auflösung reicht hin, um die  $K\alpha$ -Linien von Wolfram, Tantal usw. soeben zu trennen (vgl. Fig. 26 unten) und unter Berücksichtigung der Spaltweite Präzisionsmessungen mit ihnen durchzuführen.

In der neunten Oktave von  $1,28$  bis  $2,56 \text{ \AA}$  beträgt die Linienbreite von  $0,5 \text{ mm}$  bei  $56 \text{ cm}$  Abstand  $1/100$  Oktave und reicht aus, um auch  $L$ -Serien-Dubletts aufzulösen.

Da die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums umgekehrt proportional der Auflösung wächst, wie oben gezeigt wurde, so ergibt sich die Notwendigkeit, bei vergleichenden Intensitätsmessungen zweier bei verschiedenen Spaltabstand vom Kristall aufgenommenen Spektren mit der relativen Spaltweite  $s_r$  zu rechnen, die auf gleiche Oktavenbreite reduziert ist. Sie ist durch den Ausdruck gegeben:

$$(12) \quad s_r = \frac{s}{2d} \sqrt{1 + \frac{l^2}{a^2}}$$

Diese Reduktion gilt nur für kleine Werte von  $s$ , genau, also für gute Auflösung. Wenn man dagegen größere Bruchteile von Oktaven photometrisch vergleichen wollte, so müßte man, auch wenn es sich nur um kontinuierliches Spektrum ohne Sprünge handelt, die integrale Schwärzung beider Bruchteile miteinander vergleichen.

Auf das Intensitäts- bzw. Schwärzungsverhältnis schmalere Intervalle des kontinuierlichen Spektrums hat bei kleinen Reflexionswinkeln die relative Verschiedenheit der Spaltweite in den beiden Gebieten keinen Einfluß, solange die relative Spaltweite nicht zu groß ist, d. h. solange die Auflösung gut ist. Der konstante Spalt des Spektrographen bewirkt zwar im kurzwelligeren Gebiet eine größere Überlagerung und damit eine größere Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums, dafür ist die Dauer der Schwenkung des Spektrographen bei konstanter Winkelgeschwindigkeit im langwelligen Intervall gleicher Oktavenbreite proportional der Wellenlänge größer. Die stärkere Überlagerung im kurzwelligen Oktavenintervall wird also durch die längere Exposition im langwelligen Intervall ausgeglichen.

Bei Ionisationsspektrometern, deren Spaltsystem nur einen bestimmten kleinen Reflexionswinkelbereich durchläßt, umfaßt dieser Bereich im kurzwelligen Gebiet eine größere Oktavenbreite als im langwelligeren. Bei Intensitätsvergleichen in ein und demselben kontinuierlichen Spektrum ist dieser Umstand gemäß Formel (12) zu berücksichtigen, da hier ein Ausgleich durch längere Exposition nicht stattfindet. Die Angaben des Instrumentes sind von der Zeit unabhängig.

Wie aus den obigen Ableitungen hervorgeht, ist das Schwärzungsverhältnis von Spektrallinien in beliebig verschiedenen Spektralgebieten unabhängig von der Spaltweite, solange sie sich nicht gegenseitig überlagern. Diese Proportionalität bei jeder Spaltweite wird aus den Schwärzungsmessungen erst dann gewonnen, wenn man die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums am Orte der Spektrallinien abzieht. In den Kurven Fig. 21 ist die Schwärzung der Spektrallinien mit  $h$ , die gemessene Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums mit  $H$  bezeichnet. Die am Orte der Linie gemessene Schwärzung ist demnach  $h + H$ .



Aber auch die absolute Schwärzung  $h$  der Spektrallinien ist unabhängig von der Spaltweite, solange die Spaltweite bzw. die Linienbreite die natürliche Linienbreite wesentlich übertrifft. Unter natürlicher Breite ist hier in weiterem Sinne das Minimum der Breite verstanden, das bei der gegebenen Inhomogenität der Wellenlänge und der unvollkommenen Reflexion des Kristalls erreichbar ist.

Zusammenfassend ergibt sich also für ein aus Linien- und kontinuierlichem Spektrum zusammengesetztes Röntgenspektrum eine komplizierte Abhängigkeit bezüglich der qualitativen und quantitativen Wiedergabe auf dem Spektrogramm von der Spaltweite. Die Spaltweite wirkt sich zudem im kurzwelligen Gebiet anders aus als im langwelligen und bei den Linien anders als beim kontinuierlichen Spektrum. Schon die qualitative Unähnlichkeit ein und derselben Liniengruppe in verschiedenen Ordnungen zeigt dies deutlich, wie auf Fig. 26 am besten erkennbar ist. Dort lassen die  $K\alpha$ -Linien in II. Ordnung (rechts) ein Stück kontinuierliches Spektrum zwischen sich frei, das in I. Ordnung (links) von ihnen vollkommen verdeckt wird. Es müßte bei Messungen im letzteren Falle nur durch Interpolation der links und rechts der beiden Linien bestehenden Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums errechnet werden.<sup>1)</sup>

Es gibt indessen auch eine experimentelle Möglichkeit, eine qualitative Ähnlichkeit der Spektralbilder in allen Gebieten des Spektrums unabhängig von der Spaltweite herzustellen und damit den Schwärzungsverlauf des Spektrums proportional dem Intensitätsverlauf des Spektrums zu machen, abgesehen von den übrigen Faktoren, die die Wiedergabe beeinflussen. Sie besteht darin, daß man die Ebene des Spaltes, von Schneide zu Schneide gerechnet, parallel zur Strukturfläche legt statt wie bei den üblichen Spektrographen senkrecht dazu. Es ist bei der Braggmethode und der Schneidenmethode nicht anwendbar, sondern nur bei der Lochkamera-

---

1) Von der Überlagerung der verschiedenen Ordnungen des kontinuierlichen Spektrums soll hier nicht gesprochen werden. Man kann das überlagernde Spektrum höherer Ordnung meist durch Filterung für sich allein gewinnen und seine Schwärzung von der des überlagerten Spektrums abziehen.

methode und deren Umkehrung, wie Fig. 24 zeigt. Die durch die Spaltschneiden  $S_1 S_2$  gelegte Ebene läuft parallel dem Kristall  $K$ . Bei kleinen Reflexionswinkeln (Fig. 24a) vermag nur ein schmales reflektiertes Bündel von  $L$  nach  $P$  zu gelangen, bei Vergrößerung des Winkels (Fig. 24b) vergrößert sich die Breite des Bündels proportional dem  $\sin$  des Winkels  $\varphi$  und damit proportional der Wellenlänge des Spektrums. Die von einem solchen Spalt entworfenen Spektrallinien haben demnach im ganzen Spektrum die gleiche relative Breite, ein Umstand, der für manche Zwecke brauchbar sein mag.

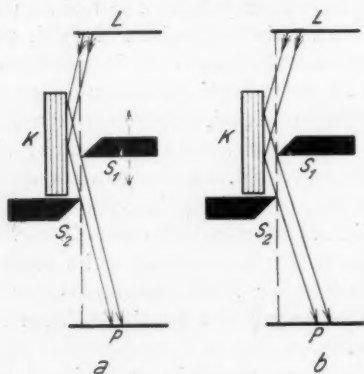


Fig. 24

Ein solcher Spalt wirkt auf das Bild des Spektrums ähnlich wie die oben behandelte Eindringungstiefe. Sie nimmt gleichfalls proportional mit dem Sinus des Reflexionswinkels zu, wie Figg. 1 und 6 zeigen, da die halbe Schwächungsweglänge  $a$  oder  $b$  konstant bleibt bei verschiedenen Einfallswinkeln  $\varphi$ . Die Wirkung des in Fig. 24 beschriebenen Spaltes ist also ganz analog der Wirkung der Eindringungstiefe in Bezug auf die Linienbreite und damit auf die Intensität des Spektrums.

Benutzt man den in Fig. 24 dargestellten Spalt bei Aufnahmen, bei denen große Eindringungstiefe stattfindet, so bekommt man ein quantitativ korrektes Bild des kontinuierlichen Spektrums. Bei gewöhnlicher Spaltrichtung ist die Wirkung von Spalt und Eindringungstiefe verschieden. Letztere ist, da sie quantitativ schwer erfaßt werden kann, eine störende

Lo  
schK-  
die  
ker  
zun  
Lin  
der  
abs  
Spa  
bün  
war

Komplikation. Bei Messung und Auflösung von Spektrallinien ist sie unter allen Umständen eine Störungserscheinung, die durch Wahl der geeigneten Methode zu beseitigen ist.

Ein Beispiel der Überlagerung zweier Spektrallinien und ihrer dadurch entstehenden Intensitätsverdoppelung bei korrekter Linienbildung mittels der Lochkameramethode zeigen Figg. 25 und 26 unten. Es handelt sich wieder um die Wolfram-



Fig. 25

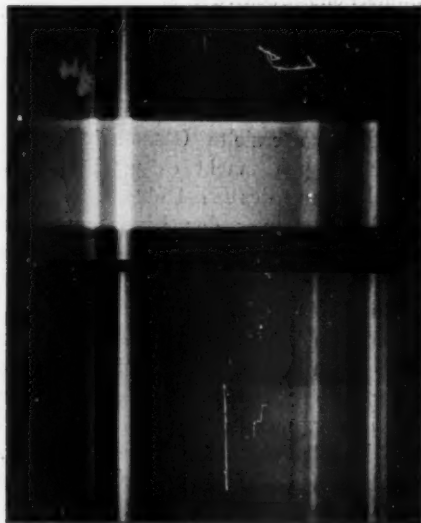


Fig. 26

Lochkamera-Aufnahmen der Wolfram- $K$ -Serie an Steinsalz bei verschiedenen Spaltweiten, so daß teils Überlagerung, teils Auflösung eintritt

$K$ -Linien. Die Überlagerung der  $K\alpha$ -Linien in Fig. 25 und die dadurch entstehende scheinbare dritte Linie ist gut erkennbar. In Fig. 26 unten ist die Spaltweite im Verhältnis zum Abstand Spalt-Platte so gewählt worden, daß die vier Linien sich soeben berühren, aber noch nicht überlagern. In der II. Ordnung sind sie daher vollkommen getrennt, da ihre absolute Breite der Spaltweite nahezu gleich ist, solange die Spaltweite ein Vielfaches der durch die Divergenz der Strahlenbündel hervorgerufenen Verbreiterung beträgt. Die Spaltweite war bei den Aufnahmen Figg. 25 und 26 0,5 mm.

Die obere Aufnahme von Fig. 26, die mit Schneidmethode aufgenommen worden ist, unterscheidet sich von der oberen Aufnahme der Fig. 13 dadurch, daß in Fig. 13 die Schneide den Kristall fast berührte, während sie in Fig. 26 oben einen Abstand von etwa 0,3 mm besaß. Außerdem war die obere Aufnahme von Fig. 26 zur oberen Hälfte mit einem Kupferfilter bedeckt, das einerseits den Zweck hatte, das kontinuierliche Spektrum I. Ordnung am Orte der II. Ordnung der Linien zu beseitigen und andererseits die Schwärzung der I. Ordnung der Spektrallinien der gefilterten Hälfte des Spektrums ungefähr gleich stark werden zu lassen wie die II. Ordnung des ungefilterten Spektrums.

Die so erzielte Gleichheit der Schwärzung der beiden Liniengruppen macht es möglich, sowohl die Gleichheit der Überlagerung des  $K\alpha$ -Dubletts in I. und II. Ordnung als auch die Verdoppelung der Eindringungstiefe in der II. Ordnung gegenüber der I. Ordnung zur Anschauung zu bringen, ohne die II. Ordnung länger exponieren zu müssen wie die I. Ordnung, wodurch eine gewisse Unregelmäßigkeit in der Exposition des ganzen Spektrums an der Grenze der beiden überlagerten Teilaufnahmen hervorgerufen wird. Die Expositionsdauer der II. Ordnung hätte andernfalls etwa 3 mal länger sein müssen, wie bei der I. Ordnung, um ein abgeglichenes Gesamtspektrum zu erreichen.

Bei der oberen Aufnahme von Fig. 13 wurde darauf hingearbeitet, auch die relative Intensitätsvermehrung des kontinuierlichen Spektrums mit steigender Verbreiterung der Linien zur Darstellung zu bringen. Diese Verstärkung des kontinuierlichen Spektrums in zunehmendem Maße nach der langwelligen Seite hin tritt nur bei der proportional zunehmenden Verbreiterung der Linien in höheren Ordnungen infolge der proportional vergrößerten Eindringungstiefe ein. Bei Verbreiterung des Spaltes entsteht eine an allen Stellen des Spektrums gleiche Intensitätsvermehrung des kontinuierlichen Spektrums.

Die Fertigstellung und schriftliche Ausarbeitung der Arbeit wurde durch die Notgemeinschaft ermöglicht.

Freiburg i. Br., Mai 1930.

(Eingegangen 17. Mai 1930)

## *Das Bogenspektrum des Quecksilbers Hg I*

*Von F. Paschen*

T. Takamine und T. Suga<sup>1)</sup> haben im Beginne des Ultrarot die höheren Glieder von zwei neuen Serien des Spektrums Hg I gefunden. Diese haben als gemeinsame Grenze einen bisher nicht bekannten Term X, dessen Wert die Autoren zu 15299 angeben und den sie als einen neuen  $^3P$ -Term deuten, da er mit den  $^3S$ - und  $^3D$ -Folgen die erwähnten Serien gibt.

Die Grundglieder dieser Serien liegen im Ultrarot und sind als starke Linien bekannt, welche bisher nicht gedeutet werden konnten. Eigene Messungen, welche durch die Notiz der erwähnten Autoren veranlaßt wurden, sowie Messungen anderer Autoren ergeben die Serien vollständig und als genaueren Wert ihrer Grenze den Term  $X = 15294,5 \text{ cm}^{-1}$ , der sich als ein neuer  $3^3P_2$ -Term erweist.

Die Richtigkeit des bisher allein bekannten Terms  $3^3P_2 = 12973,5$  von Hg I kann kaum bezweifelt werden. Von den zu erwartenden Kombinationen desselben sind die meisten vorhanden. Mit dem Term  $2^3S$  gibt er die starken Linien 11287,0, 13673,0, 13950,5 ÅE, deren Intensitätsverhältnis dem theoretischen 5:3:1 entspricht (beob. Paschen 31:17:6,5, Volk 260:160:56, McAllister 68:29:11 bis 15:7:2,4).

Es bleibt daher die Tatsache, daß der Zustand  $3^3P_2$  des Atoms zwei verschiedene Werte annehmen kann, wie es bisher nur im Falle des Spektrums Al II nach Schrödinger für den Tripletterm  $7^3F_{4,3,2}$  bekannt war. Zu der Regellosigkeit in der Termreihe  $^3P_2$  von Hg I würde dieses passen. Es fragt sich, ob auch die Teilterme  $3^3P_{1,0}$  doppelt auftreten. Die einzige stärkere Linie im Ultrarot, welche nun noch ungedeutet bleibt, ist  $\lambda = 18130,14 \text{ } \nu = 5514,2$ . Faßt man diese als  $2^3S - 3^3P_1$  auf, so folgt  $3^3P_1 = 16316,6$ . Schließlich könnte die Linie  $\lambda = 19705,94 \text{ } \nu = 5074,61$ , welche Volk auf Grund ihrer Energiekurve als doppelt bezeichnet hat, außer der Linie  $X - 3^3S$  noch die Linie  $3^3S - 3^3P_0$  enthalten. Dann würde der Teilterm  $3^3P_0$  den Wert 16756,2 erhalten.

1) T. Takamine u. T. Suga, *Scient. Papers Institute of Phys. and Chem. Res. Tokio* **13**, S. 1. 1930.

Ta-  
Serie X— $m^3S$ ;

$m$	2	3	4
$m^3S$ . . . . .	21830,8	10219,9	5964,8
$\nu$ ber. . . . .	6536,3	5074,6	9329,7
$\lambda_{\text{vak. ber.}}$ . . . .	15299,18	19705,99	$\lambda_L$ ber. 10715,56
$\nu$ beob. <sup>1)</sup> . . . . .	6536,22	5074,61	beob. Mc All. <sup>2)</sup> 10711
$\lambda_{\text{vak. beob.}}^1)$ . .	15299,37	19705,94	

Serie X —

$m$	3	4	5
$m^3D_3$ . . . . .	12749,9	7051,7	4478,7
$\nu$ ber. . . . .	2544,6	8242,8	10815,8
$\lambda_L$ ber. . . . .	—	12128,6	9243,23
$m^3D_2$ . . . . .	12785,0	7073,2	4491,0
$\nu$ ber. . . . .	2509,5	8221,3	10803,5
$\lambda_L$ ber. . . . .	—	12160,3	9253,76
$\nu$ beob. <sup>7)</sup> . . . . .	2543	$\lambda$ Mc All. <sup>3)</sup> 12131	V. <sup>1)</sup> 9246,43
$\lambda$ beob. <sup>7)</sup> . . . . .	3,932 $\mu$ zugl. 4 F — 5 G	„ 12159	T. <sup>4)</sup> 9243

Ta-  
Die Termwerte  $^3P_{2,1,0}$ 

$m$	2	3	3 neu	4
$m^3P_2$ . . . . .	40138,3	12973,5	15294,5	7357,8
$n^*$ . . . . .	1,65347	2,90836	2,67861	3,86192
$m^3P_1$ . . . . .	44768,9	14519,1	16316,6	7714,6
$n^*$ . . . . .	1,56563	2,74920	2,59329	3,77155
$m^3P_0$ . . . . .	46536,2	14664,5	16756,2	7734,4
$n^*$ . . . . .	1,53561	2,73554	2,55913	3,76672

Für die Realität der neuen Terme  $3^3P_{1,0}$  habe ich keine Beweise gefunden. Aus der Tab. 2 der Termwerte und der effektiven Quantenzahlen  $n^*$  ist ersichtlich, daß nur die Reihe  $^3P_2$  bei  $m = 3$  eine Diskontinuität zeigt, so daß auch aus diesem Grunde neue Terme  $^3P_{1,0}$  nicht vermutet zu werden brauchen und die merkwürdige Tatsache bliebe, daß allein der Teilterm  $3^3P_2$  ein zweifacher ist.

Nachdem die Linien (10) 7729,0  $\nu = 12934,7$  und (4)

1) Theo Volk, Tübinger Diss. S. 12 u. 13. 1914.

2) Mc Allister, Phys. Rev. 34. S. 1142. 1929.

3) Neue Messung von Paschen mit Prisma und Gitter, letztere \*.

4) T. Takamine u. T. Suga, a. a. O.

## belle 1

 $X = 15294,5$ 

	5	6	7	8	9	10
	3912,8	2765,0	2057,5	1590,3	1265,6	1030,7
	11381,7	12529,5	13237,0	13704,2	14028,9	14263,8
	8783,63	7978,97	7552,5	7295,03	7126,18	7008,82
beob. P. <sup>5)</sup>	8783,7	7979,3	7552,0	7295,0	7126,18*	7009,1*
T. <sup>4)</sup>	8784	77	50	92	24	07,0
Mc L. <sup>5)</sup>	—	79,5	50	95	27	09,0
W. <sup>6)</sup>	—	82	51	95	—	—

 $m^3 D_{3,2}$ 

	6	7	8	9	10	11
	3096,3	2269,6	1734,5	1366,4	1105,2	911,7
	12198,2	13024,9	13560,0	13928,1	14189,3	14392,8
	8195,67	7675,49	7372,60	7177,74	7045,63	6950,83
	3104,5	2273,1	1739,4	1370,0	1108,4	915,2
	12190,0	13021,4	13555,1	13924,5	14186,1	14379,3
	8201,2	7677,55	7375,27	7179,61	7047,22	6952,53
P. <sup>5)</sup>	8196,5	7675,3	7373	7177,7	7045,9	6949,5*
T. <sup>4)</sup>	96	76	68	73	43	46
Mc L. <sup>5)</sup>	—	76,2	72	77	45,4	49
W. <sup>6)</sup>	97	76	71	79	44	—

## belle 2

und ihre effektiven Quantenzahlen  $n^*$ 

	5	6	7	8	9	10
	4604,7	3158,4	2307,4	1759,3	1387,7	1120,1
	4,88175	5,89444	6,89628	7,8978	8,8926	9,8980
	4768,7	3464,7	2373,7	1802,3	1415,4	1142,0
	4,79707	5,79769	6,79929	7,8030	8,8052	9,8026
	4805,8	3279,6	2381,3	—	—	—
	4,77852	5,78450	6,78844	—	—	—

6888,60  $\nu = 14512,7$  von G. Wentzel<sup>8)</sup> als  $2^1S - 4^1P$  und  $2^3S - 4^1P$  gedeutet sind mit dem als  $4^1P = 7318,2$  in die bisherige  $^1P$ -Folge einzufügendem Werte, bleibt als einzige stärkere Linie im Rot die Linie  $\lambda = 6123,37 \nu = 16326,4$  noch zu deuten.

5) Mc Lennan, Smith and Peters, Trans. Roy. Soc. Canada 19. S. 39. 1925.

6) G. Wiedmann, Ann. d. Phys. 33. S. 1041. 1912.

7) F. Paschen, Ann. d. Phys. 33. S. 733. 1910.

8) G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 19. S. 64. 1923.

(Eingegangen 10. Juni 1930)

## *Über den quantenhaften Geschwindigkeitsverlust langsamer Elektronen in verdünnten Gasen*

*Von Helmut Löhner*

(Mit 25 Figuren)

**Inhalt.** Problemstellung und Methodik. — I. Bestimmung kritischer Potentiale aus Gegenspannungskurven: 1. Meßapparatur zur Gegenspannungsmethode; 2. Gegenspannungskurven im Vakuum; 3. Beispiel einer Gasmessung; 4. Kritische Potentiale in  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  und Ar. 5. Apparatur mit elektrostatischer Homogenisierung; 6. Prüfung der Homogenisierungsmethode; 7. Verfeinerte Gegenspannungskurven in Ar und  $H_2$ ; 8. Vergleich der Ergebnisse beider Apparaturen mit bisher Bekanntem. — II. Zur Frage nach der Stoßausbeute: 1. Die Ausbeute für Stöße ohne Ablenkung in Abhängigkeit von der Apparatur; 2. Zahlenmäßige Berechnung dieser Ausbeute für unsere Apparaturen; 3. Folgerungen für gesamte Stoßausbeute und Wirkungsquerschnitt. — Zusammenfassung.

### Problemstellung

Durchsetzt ein homogener Elektronenstrahl ein Gas, so erleiden einige Elektronen quantenhafte Energieverluste, die in ihrer Größe und Häufigkeit charakteristisch für das betreffende Gas sind. Es interessiert einerseits, wie groß die beim Zusammenstoß zwischen Molekül und Elektron ausgetauschte Energiemenge ist, d. h. die Größe des Geschwindigkeitsverlustes; andererseits, wieviele der mit einem Molekül zusammengestoßenen Elektronen einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, d. h. die Häufigkeit solcher Geschwindigkeitsverluste. Die zuletzt genannte Häufigkeit oder Stoßausbeute ist im besonderen für die Zerlegung des Wirkungsquerschnitts in Teilquerschnitte von Wichtigkeit, ein Problem, das durch neue Untersuchungen<sup>1)</sup> wieder an Interesse gewonnen hat.

1) C. Ramsauer u. R. Kollath, *Ann. d. Phys.* [5] **3**, S. 536. 1929; [5] **4**, S. 91. 1930; R. Kollath, *Ann. d. Phys.* **87**, S. 259. 1928; Holtsmark, *Ztschr. f. Phys.* **55**, S. 437. 1929.



Die bekannten Methoden von Franck und Hertz<sup>1)</sup> sind zur Bestimmung der Größen der Energieverluste (kritische Potentiale) vielfach benutzt worden, wozu sie sich sehr gut eignen. Bei ihrer Verwendung zur Bestimmung von Stoßausbeuten zeigen sie jedoch erhebliche Schwierigkeiten in der Auswertung.

Die Lenardsche Gegenspannungsmethode<sup>2)</sup> steht zwar bei der Bestimmung kritischer Potentiale in der Genauigkeit der Einzelmessung hinter den Franck-Hertzschen Methoden zurück, hat aber dafür den großen Vorzug, eine einfache Bestimmung der Stoßausbeuten zu ermöglichen.

Untersuchungen nach der Lenardschen Gegenspannungsmethode sind bisher nur von Åkesson<sup>3)</sup>, H. F. Mayer<sup>4)</sup> und Eldridge<sup>5)</sup> ausgeführt worden. Åkesson, der 1914 als erster auf diesem Wege kritische Potentiale von Gasen gemessen hat, erzielte eine Reihe von Resultaten, die zwar H. F. Mayer im wesentlichen bestätigt hat, die aber von anderer Seite<sup>6)</sup> als bisher undeutbar bezeichnet wurden und auch nur zum Teil mit den Ergebnissen der Franck-Hertzschen Methoden übereinstimmen.<sup>7)</sup>

Ich habe daher versucht, die Lenardsche Gegenspannungsmethode weiter zu verfeinern, um

1. die quantenhaften Energieverluste freier Elektronen in Gasen als Stufen in Gegenspannungskurven im besonderen Vergleich mit den Åkessonschen Resultaten zu messen und

2. die Ausbeuten der Energieverluste aus den Stufen der Gegenspannungskurven zu bestimmen.

#### Methodik

Das Prinzip der Lenardschen Gegenspannungsmethode ist folgendes:

1) Zusammengestellt in: Franck-Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. 1926.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 149. 1902.

3) N. Åkesson, Heidelberger Akad. d. Wiss. A 21, Abhandlungen 1914, fortgesetzt in Lunds Arsskrift. N. F. 12, Nr. 11. 1916.

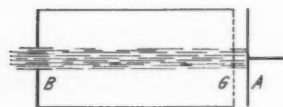
4) H. F. Mayer, Heidelberger Dissertation 1920.

5) Eldridge, Phys. Rev. 20. S. 456. 1922.

6) Franck-Jordan, Anregung v. Quant. d. Stöße 1926. S. 179.

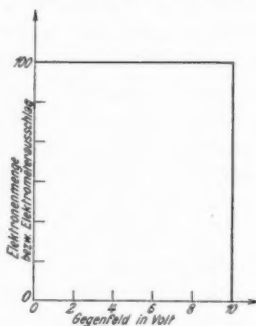
7) Franck-Jordan, Anregung v. Quant. d. Stöße 1926. S. 256, 267, 273, 286.

Ein homogener Elektronenstrahl kommt durch eine Blende *B* in einen feldfreien Raum *BG*, in den das zu untersuchende Gas eingelassen werden kann (Fig. 1). Der Raum *BG* sei zunächst vollständig evakuiert. Dann gelangen die Elektronen nach Durchfliegen des Raumes *BG* durch das Gitter *G* auf den Auffänger *A*, der mit dem Elektrometer verbunden ist. Zwischen *A* und *G* kann zur Geschwindigkeitsanalyse des Elektronenstrahls ein veränderliches Gegenfeld angelegt werden. Ist der Elektronenstrahl einheitlich, d. h. enthält er nur Elektronen von z. B. 10 Volt Geschwindigkeit, so bleibt, wenn wir das Gegenfeld langsam von 0 bis 10 Volt erhöhen, die Menge der Elektronen, die auf den Auffänger *A* gelangen und damit der Ausschlag des Elektrometers konstant. Überschreitet das Gegen-



Prinzip der Methode

Fig. 1



Idealvakuumpkurve

Fig. 2

feld diese Grenze von 10 Volt, d. h. die „Voltgeschwindigkeit des Elektronenstrahls“, so können die Elektronen das Feld nicht mehr überwinden, der Elektrometerschlag geht auf 0 zurück (Fig. 2). Jetzt bringen wir das zu untersuchende Gas (der Druck beträgt bei diesen Versuchen einige Tausendstel Millimeter Hg) in den „Stoßraum“ *BG*. Von den jetzt noch auf den Auffänger *A* gelangenden Elektronen hat ein großer Teil z. B. 85 Proz. den Stoßraum unbeeinflusst durchlaufen. Die restlichen 15 Proz. haben Zusammenstöße mit Molekülen erlitten und dabei z. B. 6 Volt ihrer Geschwindigkeit verloren. Diese 15 Proz. behalten also eine Restgeschwindigkeit von 4 Volt.

Der Elektronenstrahl, der jetzt durch das Gitter *G* in das Gegenfeld tritt, ist daher nicht mehr einheitlich, sondern zerfällt der Geschwindigkeit nach in zwei Teile, in einen 10-Volt-

strahl (85 Proz. der Gesamtintensität) (Fig. 3a) und einen 4-Voltstrahl (15 Proz. der Gesamtintensität) (Fig. 3b). Variiert man nun das Gegenfeld, so bleibt der Elektrometerausschlag konstant von 0 bis 4 Volt, geht bei Überschreiten der 4 Volt um 15 Proz. zurück. Von 4 bis 10 Volt bleibt der Ausschlag wiederum konstant. Er entspricht jetzt der Menge der Elektronen (85 Proz.), die ohne Geschwindigkeitsverlust den Stoßraum *BG* durchflogen haben. Bei Erhöhen des Gegenfeldes über die ursprüngliche Strahlgeschwindigkeit 10 Volt können auch diese Elektronen das Feld nicht mehr überwinden, der Elektrometerausschlag wird Null.

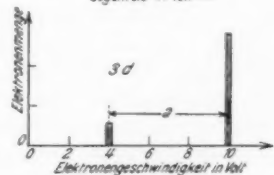
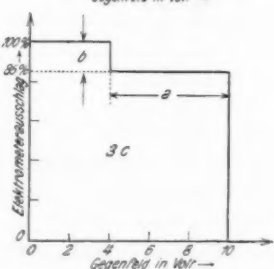
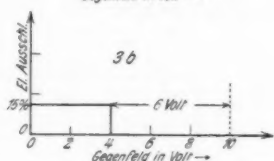
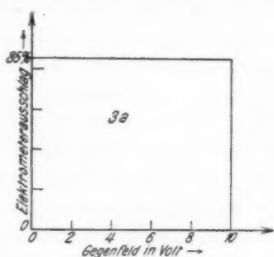
Man erhält auf diese Weise die in Fig. 3c gezeichnete „Stufenkurve“ (Gegenspannungskurve), aus der man übrigens durch graphische Differentiation leicht die in Fig. 3d dargestellte „Geschwindigkeitsverteilungskurve“ ableiten kann.

Diese Betrachtungen über die experimentellen Stufenkurven zeigen:

die Stufenlänge *a* ist das gesuchte kritische Potential;

die Stufenhöhe *b* ist ein Maß für die gesuchte Stoßausbeute.

Die vorliegende Arbeit zerfällt entsprechend der Zweiteilung der Problemstellung (kritische Potentiale — Stoßausbeuten) und des experimentellen Befunds (Stufenlängen — Stufenhöhen) in zwei Hauptkapitel.



Zur Analyse der Stufenkurve

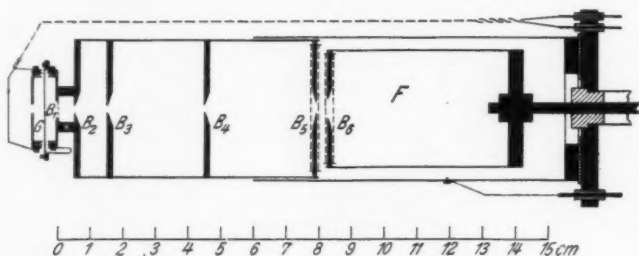
Fig. 3

# I. Bestimmung kritischer Potentiale aus Gegenspannungskurven

## 1. Meßapparatur zur Gegenspannungsmethode

Die eigentliche Meßapparatur, die sich aus Vorversuchen entwickelte — wir werden in Abschnitt 5 noch eine andere Apparatur mit erhöhter Genauigkeit kennenlernen — ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Sie unterscheidet sich von der Åkessonschen Apparatur vor allem durch möglichst einwandfreie geometrische Strahldefinition.

Die Elektronen werden vom Glühdraht  $G$  zu einem geeignet aufgeladenen coaxialen Zylinder beschleunigt. Ein Teil gelangt nun durch die Blende  $B_1$  im Zylindermantel in einen



Meßapparatur I, maßstäblich gezeichnet

Fig. 4

8 cm langen feldfreien Stoßraum ( $B_1 - B_5$ ). Die Blenden  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$ ,  $B_5$  dienen zur geometrischen Definition des Elektronenstrahls und zur möglichst restlosen Beseitigung derjenigen Elektronen, die bei einem Zusammenstoß mit einem Molekül eine Richtungsänderung erfahren haben. Durch die Blende  $B_5$  treten die in ihrer Richtung ungeänderten Elektronen aus dem feldfreien Stoßraum heraus und werden sodann in dem Faradaykäfig  $F$  aufgefangen, der mit dem Elektrometer in Verbindung steht. Zwischen Faradaykäfig und Stoßraum, bzw.  $B_6$  und  $B_5$  wird das der Geschwindigkeitsanalyse dienende Gegenfeld angelegt.

Die verwendeten Blenden waren Kreisblenden mit folgenden Durchmessern:  $B_1$ : 5 mm (mit Netz überzogen von  $\frac{1}{4}$  mm<sup>2</sup> Maschenweite, aus 0,05 mm starkem Golddraht, während

die ganze übrige Apparatur aus Messing bestand),  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$ : 2,7 mm,  $B_5$ : 4,0 mm,  $B_6$ : 6,0 mm Durchmesser

Zur Vermeidung der Verzerrung des Gegenfeldes wurden an den Blenden  $B_5$  und  $B_6$  je Doppelgitter aus 0,05 mm starkem Golddraht<sup>1)</sup> mit einer Maschenweite von 0,5 mm angebracht, und zwar jeweils so, daß die zweite Lage gekreuzt zur ersten Lage des Doppelgitters lag in einem Abstand von 1,2 mm. Als Elektronenquelle diente ein thorierter Wolframdraht von 0,035—0,05 mm Durchmesser. Auf eine nähere Beschreibung des Glühkopfes kann hier verzichtet werden, da Kollath<sup>2)</sup> einen Glühkopf ähnlicher Bauart kürzlich ausführlich beschrieben hat.

*Vakuumanordnung:* Beim Aufbau der Vakuumanordnung wurde vor allem darauf Wert gelegt, daß der Teil des Hauptvakuums, der die Meßapparatur enthielt, nicht in direkter Verbindung mit gefetteten Hähnen, Schliffen, Picern usw. stand. Diese Trennung gelang durch Verwendung eines Hilfsvakuums, wie aus Fig. 5<sup>3)</sup> ersichtlich ist, die den Einbau der soeben beschriebenen und einer später benutzten Apparatur zeigt. Gegen die Hg-Dämpfe von MacLeod und Diffusionspumpe schützte die Kühlung mit flüssiger Luft bzw. bei Messung von Kohlensäure mit Petrolätherschmelze. Es wurde vor jeder Messung der Glühdraht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf Weißglut gebracht, um die Gasabgabe des Glühdrahts (und seiner Umgebung) während der Messung klein zu halten. Im Verlauf einer Meßreihe stieg der Druck je nach Dauer der Meßreihe etwa um 2—5 Proz., ein Betrag, der bei dieser Methode, wie man später leicht sieht, noch keine Rolle spielt.

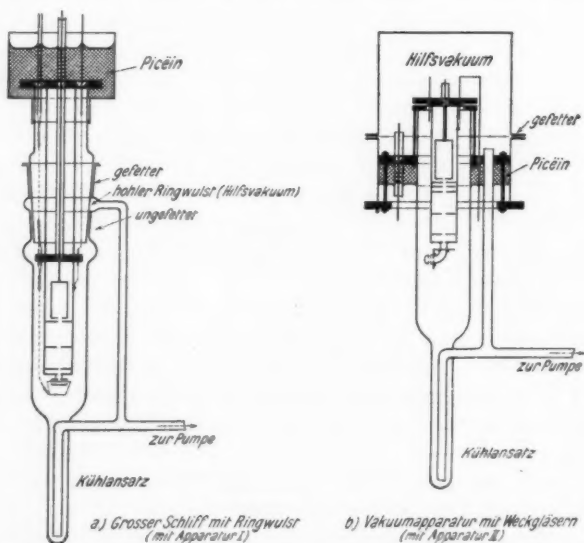
*Kontaktpotentiale:* Bei Versuchen, die eine genaue Kenntnis der tatsächlichen Geschwindigkeit der Elektronen erfordern, muß man sich vor allem klar sein über den Einfluß von Kontaktpotentialen in der Meßapparatur. Ein großer Vorteil der hier verwendeten Gegenspannungsmethode ist nun, daß Kontaktpotentiale auf die Bestimmung der Geschwindig-

1) Zunächst waren Blenden und Gitter blankes Metall, später benutzt aus bestimmten Gründen, vergleiche I, 2.

2) R. Kollath, Ann. d. Phys. 87. S. 259. 1928.

3) Die Fig. 5 enthält außer der Vakuumanordnung der beschriebenen Apparatur noch die Anordnung einer zweiten Apparatur, die wir erst später (I, 5 u. ff.) genauer kennenlernen werden.

keitsverluste ohne jeglichen Einfluß sind und zwar deswegen, weil die Geschwindigkeitsverluste gemessen werden als die Differenz von ursprünglicher Strahlgeschwindigkeit und der Restgeschwindigkeit der betreffenden Elektronen. Ein Kontaktpotential würde beide Geschwindigkeiten um genau denselben Betrag fälschen, so daß der Fehler bei der Differenzbildung wieder herausfällt. Um die Strahlgeschwindigkeit möglichst genau messen zu können, wurden Gitter und Blenden des



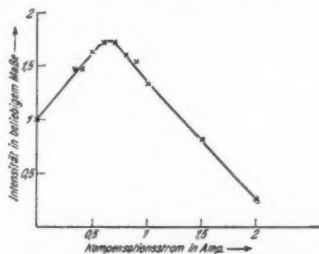
Schematische Darstellung des Versuchsrohres mit Hilfsvakuum

Fig. 5

Gegenfeldes ( $B_5$  und  $B_6$ ) aus demselben Material hergestellt und auf genau dieselbe Weise vorbehandelt. Dadurch wurde versucht, ein eventuelles Kontaktpotential an dieser Stelle möglichst zu unterdrücken.

**Erdfeldkompensation:** Wichtig, insbesondere für den zweiten Teil der Arbeit, für die Frage nach der Ausbeute, war eine sorgfältige Kompensation des Erdfeldes. Wie groß der Einfluß des Erdfeldes auf den Verlauf eines Strahls langsamer

Elektronen für unsere Apparatur ist, zeigt am deutlichsten die Fig. 6, bei der die Intensität eines 3,7-Voltstrahls über der Stromstärke in der Kompensationsspule aufgetragen ist.



Zur Kompensation des Erdfeldes

Fig. 6

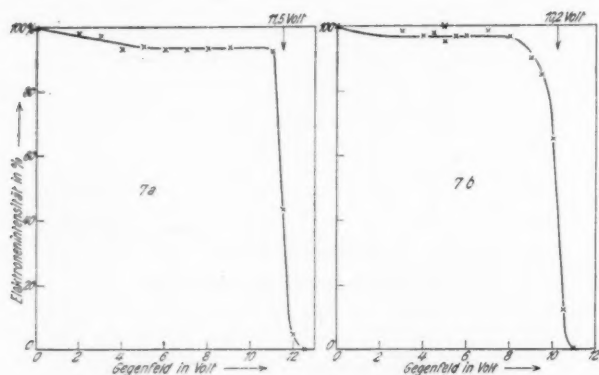
## 2. Gegenspannungskurven im Vakuum

Bevor ich mit den eigentlichen Messungen beginnen konnte, war es notwendig, einige Fehlerquellen zu beseitigen. Z. B. ist die Reflexion der Elektronen im Innern des Faradaykäfigs, an den Käfigwänden oder an Gasmolekülen, von großem Einfluß auf die Gegenspannungskurven. Um diesen schädlichen Einfluß zu beseitigen, wurde der Käfig sehr tief gewählt und die Blendenöffnung  $B_0$  nur wenig größer als  $B_1$  gelassen.

Reflexion der Elektronen an den Golddrähten der Doppelgitter und den Blenden verzerrte zunächst die Gegenspannungskurve noch erheblich, wie das Absinken der Intensität vor dem Endabfall von 100 auf 94 Proz. in Fig. 7a deutlich zeigt. Außerdem war diese Reflexion sehr stark abhängig von der Geschwindigkeit der ankommenden Elektronen. Durch sorgfältige Berührung der Blenden und der Golddrähte der Doppelgitter verschwand dieser Fehler restlos.

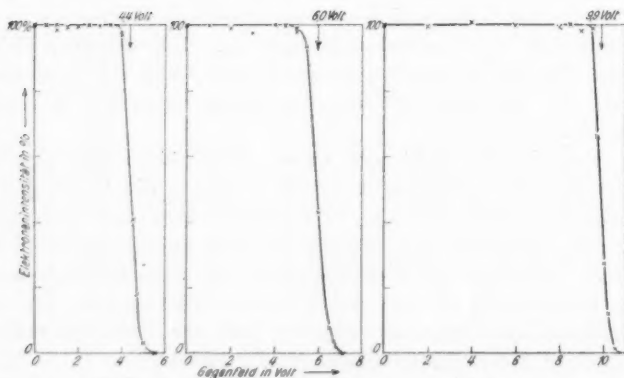
Daß die Kühlung der Vakuumapparatur auf die Qualität der Gegenspannungskurven und die Sicherheit der Messungen im Gas von wesentlichem Einfluß ist, war vorauszusehen, da ja bei Zimmertemperatur der Hg-Dampfdruck (0,0012 mm Hg) schon 5—30 Proz. der im folgenden meist verwendeten Gasdrucke beträgt. Fig. 7b zeigt eine Gegenspannungskurve im

Vakuum ohne Kühlung nach Beseitigung der Reflexionsfehler. Auch hier fällt die Kurve schon vor dem Endabfall auf 97 Proz.



Fehlerhafte Gegenspannungskurven im Vakuum

Fig. 7



Einwandfreie Gegenspannungskurven im Vakuum

Fig. 8

Einwandfreie Gegenspannungskurven im Hochvakuum bei Kühlung mit flüssiger Luft sind in Fig. 8 gezeigt. Sie verlaufen vollständig horizontal auf 100 Proz. vom Gegenfeld 0



bis zum steilen Endabfall. Erst solche Gegenspannungskurven im Hochvakuum sind als Kriterium für die Brauchbarkeit der Apparatur und Methode zu betrachten und lassen einwandfreie Messungen in Gasen erwarten.

### 3. Beispiel einer Gasmessung

Vor jeder Meßreihe in Gas wurde nachgewiesen, daß die Gegenspannungskurve im Vakuum den im vorigen Abschnitt in Fig. 8 dargestellten Verlauf zeigte. Dann erst wurde zur eigentlichen Gasmessung übergegangen, bei der etwaige Inkonsistenz der Glühintensität aus den Meßergebnissen dadurch eliminiert wurde, daß jeder einzelne Meßpunkt (mit Gegenfeld) auf einen Kontrollpunkt (Meßpunkt ohne Gegenfeld) bezogen wurde. In den Gegenspannungskurven ist dann die ohne Gegenfeld gemessene Intensität des Elektronenstrahls gleich 1 bzw. 100 Proz. gesetzt. Die Bestimmung der Intensität geschieht dabei entweder durch Messung der Aufladung eines Elektrometers (Binant-, später Saitenelektrometer) in bestimmter Glühzeit oder durch Messung der Zeit für eine bestimmte Aufladung.

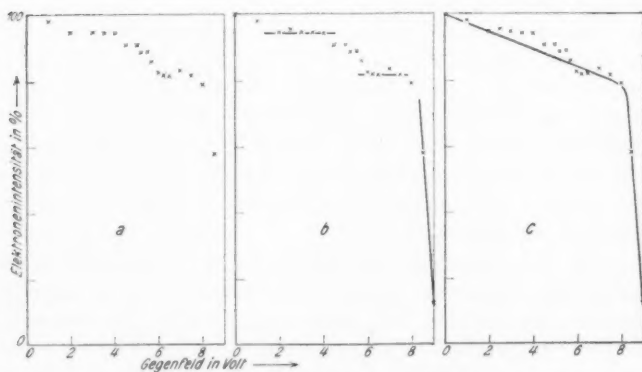
So wurde die folgende Meßreihe aufgenommen, die hier als Beispiel angeführt sei. Der Druck des Gases betrug zu Beginn 108 ZT<sup>1)</sup>, nach Beendigung der Messung 112 ZT. Gemessen wurde für 15 Sek. Glühzeit die Aufladung eines Binantelektrometers (Skalenteile Ausschlag, in der folgenden Tabelle direkt als „gemessene Intensität“ bzw. „Bezugsintensität“ bezeichnet). Pro Minute 1 Meßpunkt. Dauer der ganzen Messung 45 Minuten.

Die obige Meßreihe ist nun in Fig. 9 in dreifacher Weise dargestellt. Zunächst sind in Fig. 9a allein die gemessenen Punkte eingezeichnet, um ohne Beeinflussung den Charakter solcher Meßreihen zu zeigen. Dann ist in Fig. 9b durch Punkte gleicher Höhe jeweils eine Horizontale gelegt. Schließlich ist in Fig. 9c im Gegensatz hierzu versucht, durch die Meßpunkte eine glatte Kurve hindurchzuziehen. Der Vergleich der beiden letzten Darstellungen zeigt, daß zweifelsohne

1) 1 ZT =  $\frac{1}{10000}$  mm Hg.

Tabelle 1

Gegenfeld in Volt	Bezugsintensität (Gegenfeld 0 Volt)	Gemessene Intensität	Intensität in %
	Skalenteile		
0	105,5	—	100
1	116	108	98
2	126	114+	94,5
2,5	130	122	95,5
3	133	123,5	94,2
3,5	134	126	94,3
4	135	126	94
4,5	136	122	90,2
5	137—	123+	90,5
5,5	136	121—	89
5,2	136	120	88,5
6	136	112	82,5
6,5	132	107	81,2
7	132	110	83,5
7,5	129	106	81,5
8	129	101	79
8,5	125	74	58,5
9	120	16	13
6,2	125	99,5	81,2
5,7	122,5	104,5	84,5



Gegenspannungskurve des Meßbeispiels

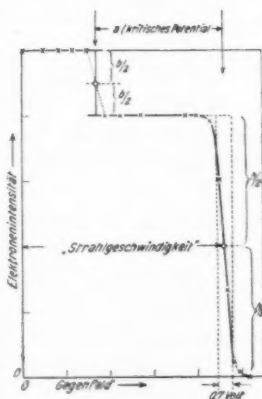
Fig. 9

die Hindurchlegung einer glatten Kurve den Meßpunkten weniger entspricht als die Stufenkurve in Fig. 9b.

Prinzip der Auswertung der experimentellen Stufenkurve:

Aus den Figg. 8 und 9 müssen wir entnehmen, daß wir es in Wirklichkeit beim Experiment nicht mit einem vollkommen homogenen Elektronenstrahl zu tun haben, wie wir es in der Einleitung bei der Erklärung des Meßprinzips (Figg. 2 und 3) der Einfachheit halber angenommen haben. Der mit unserer Apparatur (Fig. 4) durch Glühemission erzeugte Elektronenstrahl zeigt vielmehr eine Geschwindigkeitsverteilung, die sich über  $1\frac{1}{2}$ —2 Volt erstreckt. Die Hauptintensität des Strahls — etwa 80 Proz. — zeigt im allgemeinen eine Verteilung über etwa 0,7 Volt. Diese breite Geschwindigkeitsverteilung hat erstens zur Folge, daß es nicht möglich ist, eng benachbarte Potentiale zu trennen. Zweitens ist dadurch die Auswertung der Gegenspannungskurven, das Abgreifen der Strahlgeschwindigkeit und des kritischen Potentials, nicht mehr eindeutig wie in Fig. 3 und damit die Genauigkeit der einzelnen Messungen begrenzt. Es bedarf vielmehr, will man eine langwierige, ins einzelne gehende Diskussion vermeiden, einer für die Auswertung sämtlicher Kurven verbindlichen Abmachung.

Wir wollen (vgl. Fig. 10) als „Strahlgeschwindigkeit“ die „mittlere“ Geschwindigkeit der *unbeeinflussten* Elektronen, als „Restgeschwindigkeit der gebremsten Elektronen“ die „mittlere“ Geschwindigkeit der *gebremsten* Elektronen bezeichnen und verfahren in ihrer Festlegung so, wie es Fig. 10 zeigt. Wir halbieren die Höhe  $h$  des Endabfalls (d. h. die Intensität der unbeeinflussten Elektronen) und messen die Strahlgeschwindigkeit von Null bis zu dieser Mitte des Endabfalls der Kurve. Ebenso entnehmen wir die Lage der Stufe durch Halbierung der Stufenhöhe  $b$ , wobei wir den Abfall durch die Verbindungslinie der beiden Meßpunkte andeuten, die die Stufe begrenzen.



Zur Auswertung  
der experimentellen Kurve

Fig. 10

Wir sind uns bewußt, daß dieses Verfahren nicht exakt ist. Aber für das erste Ziel dieser Arbeit genügt uns diese Genauigkeit. Bei den im nächsten Kapitel folgenden Ergebnissen ist bei der einzelnen Messung mit einem Fehler von  $\pm 0,3$  Volt zu rechnen.

#### 4. Kritische Potentiale in $H_2$ , $N_2$ , $CO_2$ und Ar

Aus den von Åkesson untersuchten Gasen wurden  $H_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  herausgegriffen, weil über diese Gase auch H. F. Mayer Aussagen macht. Außerdem wurde Ar gemessen, um an die Franck-Hertz'schen Edelgasmessungen anzuschließen und so die Methode zu prüfen.

Bei der Bestimmung der kritischen Potentiale wollen wir, wie bereits in der Problemstellung angedeutet, unsere Aufmerksamkeit auf die von Åkesson gefundenen Resultate konzentrieren. In den folgenden Gegenspannungskurven ist daher nicht der ganze gemessene Kurvenverlauf gezeichnet, sondern nur der Teil, in dem nach Åkesson und H. F. Mayer eine Stufe zu erwarten war; dazu der Endabfall, der zur Bestimmung der Strahlggeschwindigkeit erforderlich ist.

*Wasserstoff.* Die Gegenspannungskurven zeigen unverkennbar eine Stufe von etwa 4,2 Volt Länge. Die Höhe der Stufe ist natürlich abhängig vom Druck des Gases, wie auch aus den beiden gezeichneten Kurven (Fig. 11) ersichtlich ist.

Tabelle 2

$H_2$

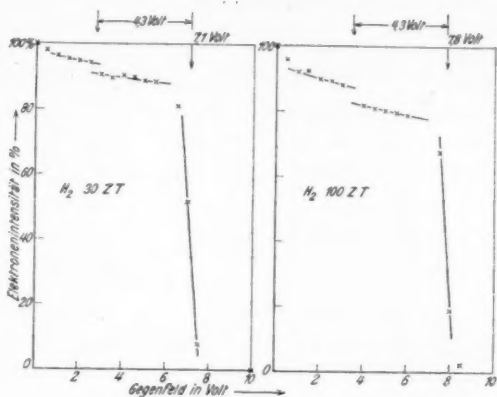
Strahlggeschwindigkeit in Volt	Druck in ZT	Kritisches Potential in Volt
7,0	29	4,3
6,0	47	4,0
7,0	53	4,2
7,3	73	4,4
7,8	94	4,0
7,8	100	4,3

4,0—4,4

*Stickstoff.* Auch in Stickstoff tritt in den Gegenspannungskurven an der nach Åkesson zu erwartenden Stelle bei etwa 7,5 Volt eine deutliche Stufe auf.

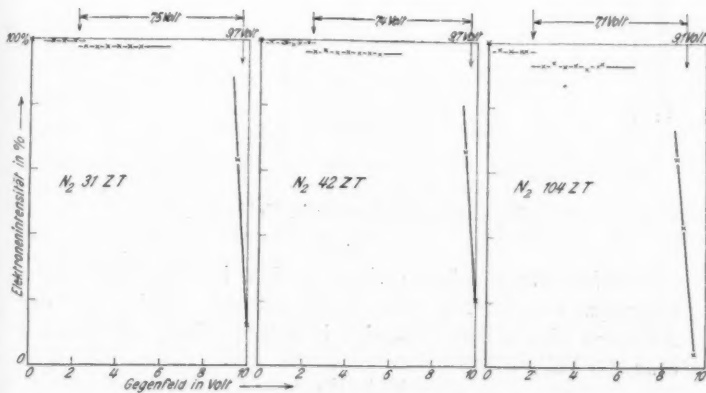
Elektronenintensität in %

Do  
gu  
gle  
in



Gegenspannungskurven in Wasserstoff<sup>1)</sup>

Fig. 11



Gegenspannungskurven in Stickstoff

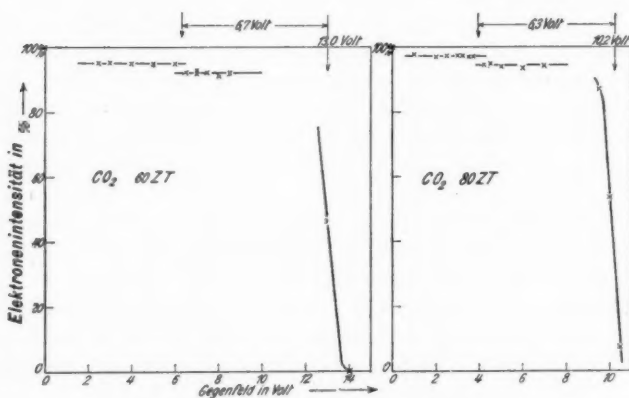
Fig. 12

1) Bei diesen ersten Messungen in  $H_2$  waren die Golddrähte der Doppelgitter des Gegenfeldes noch nicht beruht, was sich in einer Neigung der beiden die Stufe begrenzenden Geraden bemerkbar macht. Vergleiche dagegen die  $H_2$ -Kurven Fig. 21 und die Gegenspannungskurven in den anderen Gasen.

Tabelle 3

N<sub>2</sub>

Strahlgeschwindigkeit in Volt	Druck in ZT	Kritisches Potential in Volt
9,7	31	7,5
9,6	42	7,4
9,8	56	7,1 8,0
9,1	104	7,1
9,8	161	7,5
10,3	245	7,5—8,2
		7,1—8,2



Gegenspannungskurven in Kohlensäure

Fig. 13

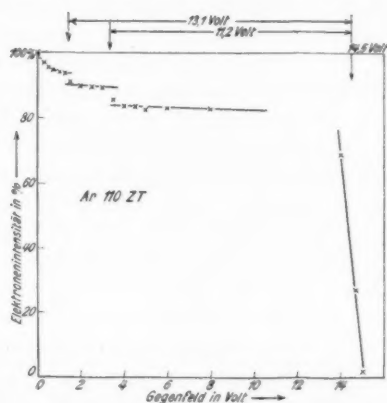
*Kohlensäure.* Ebenso liegt in den in CO<sub>2</sub> gemessenen Gegenspannungskurven eine Stufe an der Stelle, an der Åkesson eine solche Unstetigkeit gefunden hat, nämlich bei etwa 6,5 Volt.

Tabelle 4

CO<sub>2</sub>

Strahlgeschwindigkeit in Volt	Druck in ZT	Kritisches Potential in Volt
13,0	60	6,7
15,0	70	6,8
10,2	80	6,3
		6,3—6,8

*Argon.* Endlich wurde ergänzungsweise untersucht, wie sich die aus optischen Messungen und aus Messungen mit anderen Elektronenstoßmethoden bekannten Anregungspotentiale des Edelgases Argon bei 11,57 und 11,77 Volt, 13,0 und 13,9 Volt in diesen Gegenspannungskurven zeigen. Die genannten kritischen Potentiale sind deutlich in den Gegenspannungskurven in Argon zu erkennen, z. B. in Fig. 14 bei



Gegenspannungskurve in Argon

Fig. 14

11,2 und bei 13,1 Volt. Ob die Anregungsspannung 13,9 Volt im Anfangsabfall der Kurve 0—0,8 Volt angedeutet ist, soll hier undiskutiert bleiben.

#### 5. Apparatur mit elektrostatischer Homogenisierung

Wir sahen, daß eine gewisse Unzulänglichkeit unserer Methode und Anordnung durch die natürliche Breite der glüh-elektrischen Geschwindigkeitsverteilung bedingt war. Sie gestattete nämlich weder die Größe der kritischen Potentiale genau anzugeben, noch nahe beieinander liegende Potentiale zu trennen. Es mußte daher angestrebt werden, aus der ganzen Breite der Geschwindigkeitsverteilung einen möglichst engen Geschwindigkeitsbereich auszusondern und allein diesen zu den Messungen zu verwenden.

Zu dieser Geschwindigkeitsaussonderung standen zwei Hilfsmittel zur Verfügung, nämlich das Magnetfeld und das transversale elektrostatische Feld. Es ist schwierig, magnetische Felder so scharf zu begrenzen, wie es hier erforderlich ist. Auch das schwächste, in den Stoßraum übergreifende Magnetfeld muß vermieden werden, weil es gerade die gebremsten langsamen Elektronen besonders leicht aus der durch die Blenden vorgeschriebenen geradlinigen Bahn ablenkt. Es wurde daher von einer Homogenisierung durch ein Magnetfeld abgesehen und die elektrostatische Homogenisierung gewählt, bei der eine scharfe Abgrenzung des Feldes möglich ist. Diese Homogenisierungsmethode ist bisher nur von Hrn. Ramsauer<sup>1)</sup> in unveröffentlichten Vorversuchen zu der Arbeit über den Wirkungsquerschnitt gegenüber langsamsten Elektronen angewandt worden. Harnwell<sup>2)</sup>, Hughes<sup>3, 4)</sup>, Rojansky und Mc Millen haben sich, teils experimentell, teils theoretisch, ebenfalls mit dieser Methode befaßt, aber nicht um zu „homogenisieren“, sondern um einen Elektronenstrahl zu „analysieren“, bzw. zu „refocussieren“.

Bei der elektrostatischen Homogenisierung gestalten sich die Verhältnisse dann am einfachsten, wenn man das Feld des Zylinderkondensators verwendet.

Das Prinzip dieser Homogenisierungsmethode ist in Fig. 15 angedeutet. Die Elektronen kommen mit der Voltgeschwindigkeit  $E (\pm \alpha)$  durch eine schmale Blende  $B_1$  in den Zylinderkondensator. Dort werden sie durch das zentralgerichtete Feld zwischen den beiden Zylindern abgelenkt. Die langsameren Elektronen werden stärker abgelenkt als die schnelleren. Der Elektronenstrahl wird daher auf seinem Weg zwischen den Zylindern auseinandergezerrt in ein „Geschwindigkeitsspektrum“. Aus diesem „Geschwindigkeitsspektrum“ läßt sich nun mit Hilfe einer Blende  $B_2$  ein enger Bereich  $(\pm \epsilon)$  aussondern.

Man kann den auszusondernden „Spektralbereich“ beliebig auswählen, indem man die Blende  $B_2$  an dem Spektrum ent-

1) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] **3**. S. 537. 1929.

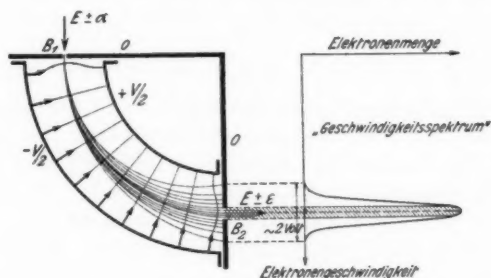
2) Harnwell, Phys. Rev. **33**. S. 560. 1929.

3) Hughes u. Rojansky, Phys. Rev. **34**. S. 284. 1929.

4) Hughes u. Mc Millen, Phys. Rev. **34**. S. 291. 1929.

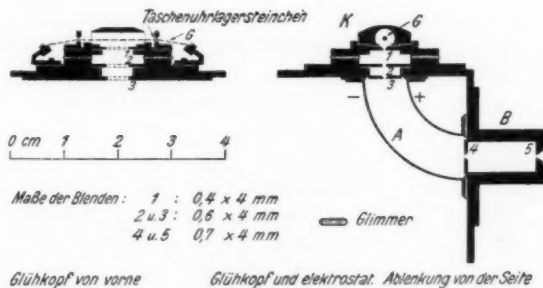


lang verschiebt, oder, wie das hier praktischer geschieht, indem man das ganze Spektrum über die Blende hinweg „verschiebt“ durch Variation des Ablenkungsfeldes im Zylinderkondensator. Das „Geschwindigkeitsspektrum“ für eine konstante Beschleunigung  $E$  erhält man leicht durch Messung der in den Auf-



Zum Prinzip der elektrostatistischen Homogenisierung

Fig. 15



Anordnung zur elektrostatistischen Homogenisierung

Fig. 16

fänger gelangenden Elektronenintensität für verschiedene Potentialdifferenzen  $V$  zwischen den beiden Zylinderkondensatorflächen (vgl. auch Figg. 15, 17 und 18).

In Fig. 16 ist die schließlich gewählte Anordnung maßstäblich in Auf- und Seitenriß dargestellt. Man erkennt als Hauptteil den Ablenkungszyylinderkondensator  $A$ . Darüber befindet sich der Glühkopf  $K$ , in dem die Elektronen glüh-

elektrisch erzeugt und auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht werden.<sup>1)</sup> Ein Blendensystem *B* vervollständigt die Homogenisierungsanordnung. Sie dient zur Aussonderung des gewünschten Bereichs aus der ganzen Breite der Geschwindigkeitsverteilung und zur geometrischen Definition des ausgesonderten Elektronenstrahls.<sup>2)</sup>

#### 6. Prüfung der Homogenisierungsmethode

Es galt nun zuerst die elektrostatische Homogenisierungsmethode auf ihre Leistungsfähigkeit zu untersuchen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Das geschieht wie bei der entsprechenden magnetischen Methode durch Aufnahme der Verteilungskurve und der Gegenspannungskurve.

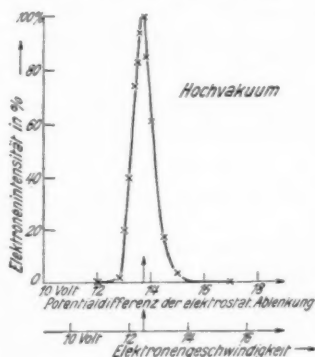
*Verteilungskurve.* Man erhält sie, indem man bei konstanter Elektronengeschwindigkeit (und Gegenfeld *O*) die Intensität in Abhängigkeit von der an die Kondensatorflächen angelegten Potentialdifferenz mißt. Eine solche Intensitätsverteilungskurve ist in Fig. 17 dargestellt für einen 12,5-Voltstrahl im Vakuum. Die Abszissenteilung läßt sich leicht umwerten von „Volt Potentialdifferenz“ in „Volt Elektronengeschwindigkeit“.

Eine zweite Verteilungskurve in Gas, 84 ZT Argon, ist in Fig. 18 dargestellt. Sie zeigt genau denselben Charakter wie die Verteilungskurve im Vakuum. Mit dieser Kurve hat man gleichzeitig eine Kontrolle dafür, daß nicht durch Diffusion auf irgendeinem „verbotenen Wege“ wie Auspumpfenster usw. Elektronen in den Auffänger oder an die Elektrometerzuleitung im Vakuum gelangt sind. Diese Elektronen müßten nämlich dann unabhängig von der Ablenkungspotentialdifferenz gemessen werden, d. h. die Intensität würde bei Variation dieser Potentialdifferenz nie Null werden.

1) Eine hohe Anfangsbeschleunigung (50–100 Volt) mit nachfolgender Verzögerung der Elektronen bis auf die gewünschte Geschwindigkeit ist ein bequemes Mittel zur Erzielung einer hohen Intensität bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten (Raumladegitter). Das Verfahren wurde vor mir von Hrn. Bauer im Phys. Inst. der Techn. Hochschule Danzig in einer noch unveröffentlichten Untersuchung angewandt.

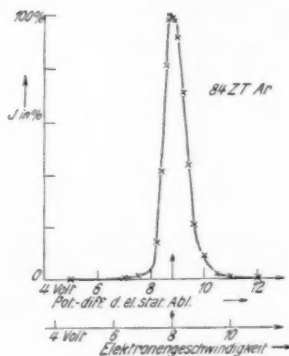
2) Über den Bau der gesamten Apparatur vgl. Fig. 23.

**Gegenspannungskurve.** Wir erhalten die Gegenspannungskurve, indem wir bei konstanter Beschleunigung (und konstantem Ablenkungspotential) das Gegenfeld variieren und jeweils die Intensität des aufgefangenen Elektronenstrahls messen (vgl. Methodik I, Abschnitt 2, 3 und 4). Dazu ist aber jetzt noch notwendig, daß wir die Potentialdifferenz der Zylinderkondensatorflächen so wählen, daß wir maximale



Intensitätsverteilungskurve  
im Vakuum

Fig. 17



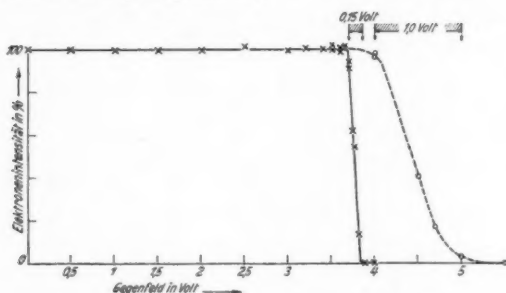
Intensitätsverteilungskurve  
in Gas

Fig. 18

Elektronenintensität durch den Stoßraum bekommen. Man wählt also die Ablenkungspotentialdifferenz, bei der das Intensitätsmaximum der Verteilungskurve liegt.

Eine auf diese Weise im Vakuum gemessene Gegenspannungskurve ist in Fig. 19 dargestellt. Zur besseren Übersicht ist der Abszissenmaßstab gegenüber den früher gezeigten Gegenspannungskurven der ersten Apparatur versechsfacht. Eine der früheren Gegenspannungskurven ohne Homogenisierung ist zum Vergleich mit eingezeichnet (gestrichelt). Dieser Vergleich zeigt am deutlichsten die Leistung der Homogenisierungsanordnung. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung, die früher bestenfalls 1 Volt betrug, ist jetzt nur noch 0,12 bis 0,15 Volt. Die neue Gegenspannungskurve kommt dem in Fig. 3 gezeichneten Ideal schon sehr nahe und muß daher die gesuchten kritischen Potentiale wesentlich genauer geben.

Aus der Gegenspannungskurve können wir übrigens auch rückwärts auf die Breite des mit unserem Blendensystem *B* (Fig. 15 und 16) aus der Intensitätskurve ausgeschnittenen Bereichs schließen (schon in der schematischen Kurve in Fig. 15 durch Schraffierung angedeutet).



Vakuumkurven mit und ohne Homogenisierung  
(6-facher Abszissenmaßstab  
gegenüber den übrigen Gegenspannungskurven)

Fig. 19

#### 7. Verfeinerte Gegenspannungskurven in Argon und Wasserstoff

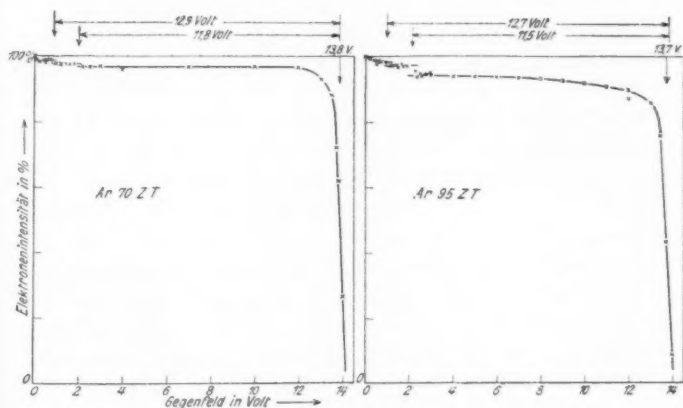
Wir haben im vorigen Abschnitt gezeigt, daß die Homogenisierungsanordnung durchaus den an sie gestellten Anforderungen entspricht. Wir können also mit der Messung von Gegenspannungskurven in Gas beginnen. Die Messungen in Gas wurden jeweils eingeleitet durch Messung einer Verteilungskurve und einer Gegenspannungskurve im Vakuum, und einer Verteilungskurve in dem zu untersuchenden Gas. Anschließend an die Messung dieser Verteilungskurve, die uns das für unsere Elektronengeschwindigkeit geeignetste Ablenkungskondensatorfeld gab, wurde dann die Gegenspannungskurve aufgenommen. In Fig. 20 und 21 sind einige so mit der neuen Apparatur gemessene Gegenspannungskurven dargestellt.

Ein Blick auf diese neuen Gegenspannungskurven in Gas läßt uns sofort den Fortschritt unserer Methode erkennen. Das Abgreifen der kritischen Potentiale kann jetzt mit einer viel größeren Genauigkeit geschehen als bisher. Die Festlegung der Strahl- und der Restgeschwindigkeit der Elektronen mit

Energieverlust ist jetzt im allgemeinen<sup>1)</sup> möglich mit einem Fehler von weniger als  $\pm 0,1$  Volt. Damit ist der Fehler der einzelnen Messung eines kritischen Potentials, der bisher  $\pm 0,3$  Volt betrug, höchstens noch  $\pm 0,15$  Volt.

Aus unserem Versuchsmaterial geben wir in Fig. 20<sup>2)</sup> und 21 und den zugehörigen Tabellen einige solcher Einzelergebnisse wieder, wie wir sie mit der neuen Apparatur erhalten haben.

Argon. In Fig. 20 bringen wir zwei Gegenspannungskurven in Argon, die deutlich die bekannten Potentiale als Stufen zeigen.



Verfeinerte Gegenspannungskurven in Argon

Fig. 20

Das Abgreifen der Stufen ergibt die in der folgenden Tab. 5 zusammengestellten Einzelwerte der kritischen Potentiale. Wir erhalten danach aus unseren verfeinerten Messungen die Argonpotentiale mit einer Genauigkeit von  $\pm 1/10$  Volt zu 11,65 bzw. 12,8 Volt ( $13,8 \pm 0,2$  Volt).

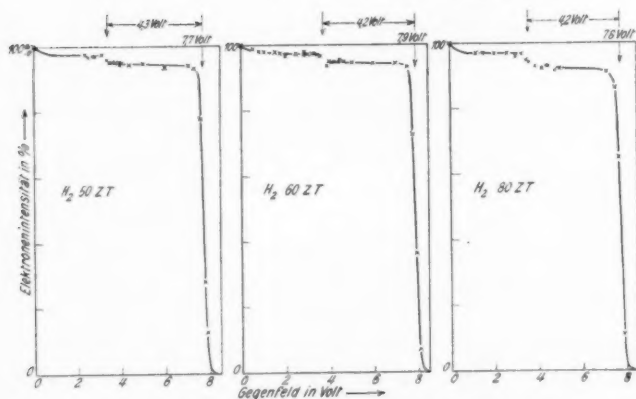
1) D. h. wenn die Kurve genügend dicht mit Meßpunkten belegt ist.

2) Wir sehen, daß die Stufen nicht bloß schärfer, sondern auch erheblich flacher geworden sind, als in den ersten Kurven (Figg. 9—14). Dieses Flacherwerden der Stufen ist auf eine zweite Verfeinerung der Apparatur, durch Ergänzung der Blendenanordnung, zurückzuführen, worauf im zweiten Teil der Arbeit näher eingegangen wird.

Tabelle 5

Ar

Strahl- geschwindigkeit in Volt	Druck in ZT	Kritisches Potential in Volt
13,8	70	$11,8 \pm 0,15$ $12,9 \pm 0,15$ ( $13,8 \pm 0,2$ )
13,7	95	$11,5 \pm 0,15$ $12,7 \pm 0,15$



Verfeinerte Gegenspannungskurven in Wasserstoff

Fig. 21

**Wasserstoff.** Aus den entsprechenden Messungen für Wasserstoff, von denen drei Meßreihen in Fig. 20 dargestellt sind, ergibt sich das kritische Potential zu 4,2—4,3 Volt. Man sieht auch aus diesen geringen Differenzen der einzelnen Resultate

Tabelle 6

H<sub>2</sub>

Strahl- geschwindigkeit in Volt	Druck in ZT	Kritisches Potential in Volt
7,7	50	$4,3 \pm 0,15$
7,9	60	$4,2 \pm 0,15$
7,8	80	$4,2 \pm 0,15$

in Fig. 21 und der zugehörigen Tab. 6 sofort die wesentliche Verbesserung der Methode. Aus der Gesamtheit der Meßergebnisse mit Apparatur I (Tab. 2) konnten wir über dieses  $H_2$ -Potential nur angeben, es muß zwischen 4,0 und 4,4 Volt liegen ( $4,2 \pm 0,15$  Volt). Jetzt wissen wir bereits, es liegt zwischen 4,2 und 4,3 Volt ( $4,23 \pm 0,1$  Volt).

#### 8. Vergleich der Ergebnisse beider Apparaturen mit bisher Bekanntem

Wir haben gesehen, daß die verfeinerte Methode für die beiden untersuchten Gase an denselben Stellen kritische Potentiale ergibt, nur in exakterer Form. Nun wollen wir die Ergebnisse beider Apparaturen noch untereinander und besonders mit den von Åkesson und H. F. Mayer angegebenen kritischen Potentialen vergleichen. Tab. 7 zeigt diese Zusammenstellung, in der zum weiteren Vergleich die entsprechenden Werte nach Franck-Jordan herangezogen sind.

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß der Vergleich der eigenen Potentiale mit der Literatur allgemein befriedigend ist. Die einzige Differenz liegt bei  $CO_2$ . Hier stimmt zwar das Potential mit den Werten von Åkesson und Mayer überein, nicht mehr aber mit dem von Franck-Jordan angegebenen. Die gute Übereinstimmung der kritischen Potentiale in Argon mit den aus der Literatur bekannten Werten ist ein deutliches Zeichen für die Zuverlässigkeit der Methode. Auch in der Genauigkeit der Messungen steht die verfeinerte Gegenspannungsmethode nicht mehr so stark hinter den bisherigen Franck-Hertzschen Methoden zurück. Das Ergebnis der Messungen in Stickstoff ist ebenfalls in Übereinstimmung mit den Angaben der anderen Autoren. Das kritische Potential in  $H_2$ , das schon Åkesson gefunden hat, dagegen H. F. Mayer nicht, ist genau von der Größe der Dissoziationsarbeit für Wasserstoff.

Wir haben nun noch die Frage zu entscheiden: Gehören die gefundenen kritischen Potentiale der Anregung, der Ionisation oder der Dissoziation an? Mit unserer Methode lassen sich nicht alle drei Vorgänge trennen. Wir können lediglich trennen: Ionisation einerseits von Anregung und Dissoziation

Tabelle 7  
Kritische Potentiale in Volt

Gas	H. Löhner		Åkesson	H. F. Mayer	Frank-Jordan
	Apparatur I	Apparatur II			
H <sub>2</sub>	4,0—4,4	4,2—4,3	4,05	—	{ 4,1—4,5 Dissoz. [n. Witmer] 3,7 „ [n. Langmuir] 4 „ [n. Wohl] 4,2 „ [n. Isnardi]
	—	—	8,1 = 2 × 4,05	8,2	11,5 ± 0,4 Anregung
N <sub>2</sub>	7,1—8,2 <sup>1)</sup>	—	7,1 (7,7) <sup>2)</sup>	7,0	{ 7,9 9,3 (7,5—8,2) <sup>3)</sup>
CO <sub>2</sub>	6,3—6,8 <sup>4)</sup>	—	6,4	6,7	10,0
Ar	11,5 ± 0,3	11,65 ± 0,1	—	—	11,5 (11,51) <sup>5)</sup> [11,57 11,77 (opt.)]
	13,1 ± 0,3	12,8 ± 0,1	—	—	13,0 (12,89) <sup>5)</sup>
	14,0 ± 0,3	13,8 ± 0,2	—	—	13,9 (14,02) <sup>5)</sup>

andererseits, wobei wir zwischen Anregung und Dissoziation wiederum nicht unterscheiden können.

Es läßt sich für sämtliche in der Tabelle angegebenen

1) In Wirklichkeit verhält sich N<sub>2</sub> etwas anders. N<sub>2</sub> hat bereits unterhalb 7 Volt kritische Potentiale (das erste liegt bei 3 Volt), so daß in einer Stufe zwischen 7 und 8 Volt auch solche Elektronen enthalten sind, die bei mehreren Stößen zweimal einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben. Nähere Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch nach Messungen Hrn. Kollaths die senkrechte *inelastische* Reflexion bereits zwischen 2,5 und 5 Volt einsetzt. R. Kollath, Beiträge zur Zerlegung des Wirkungsquerschnitts. Ann. d. Phys. [5] 5. S. 1017. 1930.

2) Åkesson findet in N<sub>2</sub> als kleinsten Geschwindigkeitsverlust zunächst in seinen Messungen 7,5—7,8 Volt. Erst durch seine Betrachtungen über die Multiplen des kleinsten Energieverlustes glaubt Åkesson den Mittelwert 7,7 Volt für die erste Stufe durch den „wahrscheinlichsten Wert“ — nach seiner Betrachtung — von 7,1 Volt ersetzen zu müssen.

3) Brandt, Ztschr. f. Phys. 7. S. 185. 1921. Brandt findet zwischen 7,5 und 8,2 Volt ein Band kritischer Potentiale.

4) Für CO<sub>2</sub> sind außerdem noch bei etwa 11 und 13 Volt zwei weitere Stufen gemessen worden, die uns hier noch nicht interessieren, die aber im zweiten Teil der Arbeit eine Rolle spielen, weshalb wir sie hier wenigstens erwähnen möchten.

5) W. Gliwitsky, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 701. 1929. Messungen nach einer von H. Bartels angegebenen Methode; H. Bartels, Ztschr. f. Phys. 47. S. 61. 1928; H. Bartels u. W. Gliwitsky, ebenda, S. 68.



Werte nur Aussagen, daß es sich entweder um Anregung oder Dissoziation<sup>1)</sup> oder Dissoziation mit gleichzeitiger Anregung<sup>2)</sup> handelt.

## II. Zur Frage nach der Stoßausbeute

### 1. Die Ausbeute für Stöße ohne Ablenkung in Abhängigkeit von der Apparatur

Von der Betrachtung der Stufenlängen gehen wir nun zur Betrachtung der Stufenhöhen über, d. h. wir gehen von der Frage nach der Größe der einzelnen Geschwindigkeitsverluste über zu der Frage nach deren Häufigkeit.

Eingangs wurde erwähnt, daß uns die Betrachtung der Stufenhöhen Material liefern müßte zur Zerlegung des Wirkungsquerschnitts. Um das klar zu erkennen ist es notwendig, die Aufteilung des Wirkungsquerschnitts in Teilquerschnitte kurz zu betrachten. Den Wirkungsquerschnitt denken wir uns wie üblich<sup>3)</sup> rein formal zerlegt in die folgenden drei Teilquerschnitte:

Festhaltungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der Absorption:  $Q_{\text{Fest}}$ ,

Ablenkungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der elastischen Reflexion:  $Q_{\text{Abl}}$ ,

Bremsungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der Geschwindigkeitsverluste (mit oder ohne Ablenkung):  $Q_{\text{Brems}}$ .

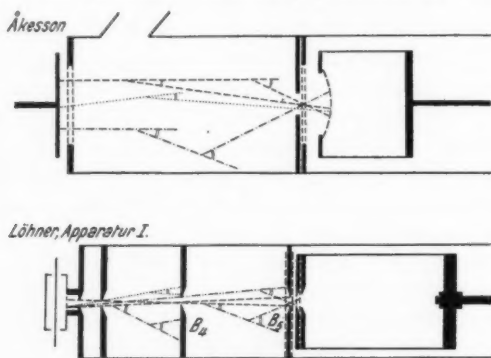
Es ist dann die Summe:  $Q_{\text{Fest}} + Q_{\text{Abl}} + Q_{\text{Brems}} = Q_{\text{Wirk}}$ .

1) Franck-Jordan halten zwar die Ausbeute an Dissoziation ohne gleichzeitige Anregung des Elektronensystems für sehr gering. Ich halte es aber trotzdem für möglich, daß die Ausbeute an reiner Dissoziation bei Elektronen, die zu langsam sind, um bei der Dissoziation gleichzeitig auch anzuregen, doch so groß ist, daß sie mit dieser Methode gemessen werden kann. Aus der guten Übereinstimmung des gefundenen kritischen Potentials in  $H_2$  mit der Dissoziationsarbeit des  $H_2$ -Moleküls möchte ich schließen, daß dieses  $H_2$ -Potential doch als Dissoziation zu deuten ist.

2) Ionisationspotentiale lassen sich zwar mit unserer Methode ebenfalls messen. Es zeigt sich aber, daß sich die Ionisation nicht wie die Anregung als scharfe Stufe in der Spannungskurve andeutet. Sondern das Einsetzen der Ionisation macht sich bemerkbar durch plötzlich auftretende positive Aufladung, d. h. das Auftreten von Ionen, sowie das Auftreten vieler langsamer Elektronen. Die positive Aufladung läßt sich leicht messen, indem man durch hohes Gegenfeld alle Elektronen vom Auffänger fern hält.

3) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **83**. S. 1134. 1927; E. Brüche, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 114. 1928; R. Kollath, Ann. d. Phys. **87**. S. 259. 1928.

Bei unseren Versuchen handelte es sich um Geschwindigkeitsverluste. Wir werden also aus unseren Messungen allein einen Beitrag zu dem dritten Summanden bringen können. Jedoch insofern nur sehr speziell, als unsere Apparatur nicht alle Elektronen erfaßt, die einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, sondern nur die Elektronen, die *nicht* gleichzeitig aus ihrer Bahn abgelenkt worden sind. Der aus unseren Meßdaten direkt abzuleitende Bremsungsquerschnitt ist demzufolge nur ein Teil des gesamten Bremsungsquerschnitts. Wir wollen



Zum Vergleich der Apparaturen

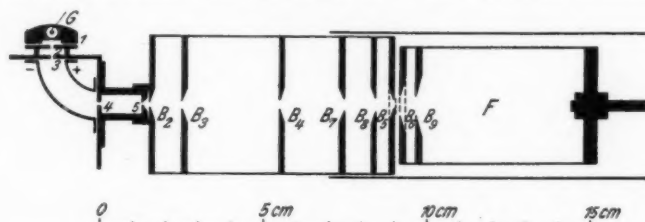
Fig. 22

diesen Teil kurz mit  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  bezeichnen.<sup>1)</sup>  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  bezieht sich stets nur auf die „ohne wesentliche Ablenkung gebremsten Elektronen“.

Die Größe dieses  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  ist dabei offenbar eine Funktion der Größe des Raumwinkels, in dem die gebremsten Elektronen gemessen werden. Der gesamte Bremsungsquerschnitt umfaßt den vollen Raumwinkel, während sich dieser  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  nur auf einen kleinen Winkel  $\alpha$  bezieht, der natürlich von den Dimensionen der Apparatur abhängt.  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  hat also für jede einzelne

1) Für den Leser, dem es ungewohnt ist, mit dem Teilquerschnitt zu operieren, sei bemerkt: der Quotient aus dem Teilquerschnitt und dem gesamten Wirkungsquerschnitt bedeutet die betreffende Wahrscheinlichkeit. Es ist also hier die Wahrscheinlichkeit:  $W_{\parallel \text{Brems}} = Q_{\parallel \text{Brems}} / Q_{\text{Wirk}}$ . Vgl. E. Brüche, Ztschr. f. Phys. 47. S. 114. 1928.

Apparatur einen anderen Wert, je nach Öffnung und Anzahl der Blenden. Betrachten wir daraufhin die Apparatur von Åkesson — die Mayersche Apparatur soll uns hier nicht interessieren — und die beiden in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen (Figg. 22 und 23), so erkennt man sofort, daß die Apparatur Åkessons einen viel größeren Raumwinkel erfaßt und dementsprechend einen größeren  $Q_{\parallel \text{ Brems}}$  ergeben muß. Die Åkessonschen Blendengrößen scheinen also zunächst für die Messung der Ausbeuten günstiger zu sein. Andererseits geben aber Apparaturen mit großen Blenden — vor allem bei zu geringer Anzahl wie bei Åkesson — aus folgenden Gründen



Zweite verfeinerte Apparatur

Fig. 23

keine quantitative Auswertungsmöglichkeit mehr: Åkesson mißt nämlich in Wirklichkeit nicht nur einen größeren Winkelbereich der Ablenkung. Er mißt gleichzeitig in erheblichem Maße solche Elektronen, die zwar durch einen ersten Stoß eine große Ablenkung erfahren haben und dadurch aus dem Strahle ausgeschieden wurden, aber durch einen zweiten oder dritten Stoß wieder in den Strahl gelangt sind. Ebenso können durch seine wenig scharfe Strahldefinition Elektronen, die ursprünglich gar nicht im Strahl waren, durch einen oder mehrere Stöße in den Strahl und infolge der großen Öffnung der Blende zur Messung gelangen. Da die Länge der Apparatur bei den meisten Versuchen gleich der 2—6fachen freien Weglänge der Elektronen war, darf dies nicht vernachlässigt werden.

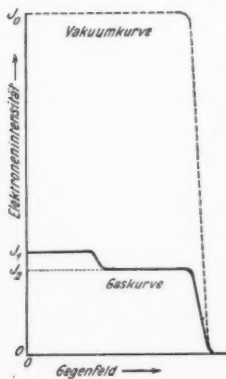
Was hier für die ganze Åkessonsche — und ebenso für die Mayersche — Apparatur gilt, muß ebenfalls — wenn auch in geringerem Maße — bei meiner ersten Apparatur für den

Teil des Stoßraums zwischen  $B_4$  und  $B_5$  gelten. Beim Bau der zweiten Apparatur habe ich diese Erwägungen berücksichtigt, indem ich zwei weitere Blenden  $B_7$  und  $B_8$  eingesetzt habe (Fig. 23), so daß die Anordnung zur Bestimmung des  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  für einen bestimmten Winkelraum exakter ist.

Fig. 23 zeigt diese zweite verfeinerte Apparatur<sup>1)</sup>, wie sie schließlich zu den Ausbeutebestimmungen verwendet wurde. Der vermutete Einfluß der Ergänzung der Blendenanordnung bestätigte sich sofort, wie wir an den Gegenspannungskurven in Ar und  $H_2$  (Fig. 20 und 21) erkennen können. Wir haben bereits angedeutet, daß die Stufen in den Gegenspannungskurven mit der verfeinerten Apparatur wesentlich flacher geworden sind und damit natürlich auch  $Q_{\parallel \text{Brems}}$  und  $W_{\parallel \text{Brems}}$  erheblich geringer.

## 2. Zahlenmäßige Berechnung dieser Ausbeute für unsere Apparaturen

Die Berechnung unseres Teilquerschnittes der Bremsung ohne Ablenkung geschieht auf folgende einfache Weise aus der Gegenspannungskurve in Gas (Fig. 24).



Zur Berechnung  
des  $Q_{\parallel \text{Brems}}$   
Fig. 24

$J_0$  sei die Intensität des Elektronenstrahls im Vakuum.  $J_1$  sei die Intensität vor,  $J_2$  die Intensität nach der Stufe in einem Gas vom Druck  $p$  und bei einer Strahllänge von  $l$  cm.  $J_1 - J_2$  ist also die „Stufenhöhe“  $b$ .

Dann ist nach der bekannten Definition des Wirkungsquerschnittes:

$$(1) \quad J_2 = J_0 \cdot e^{-Q_{\text{Wirk}} \cdot p \cdot l},$$

denn für die Endintensität ist  $J_2$ , d. h. die Menge der Elektronen einzusetzen, die unabgelenkt und ungebremst in den Auffänger gelangen.

Da nun  $J_1$  die Menge der Elektronen angibt, die ebenfalls unabgelenkt

1) Teilbild der elektrostatischen Homogenisierungsanordnung, vgl. Fig. 16. Zeichnung des Vakuumrohrs, vgl. Fig. 5.

— aber ungebremst oder gebremst — in den Auffänger gelangen, gilt:

$$(2) \quad J_1 = J_0 \cdot e^{-(Q_{\text{Wirk}} - Q_{\parallel \text{Brems}}) \cdot p \cdot l}.$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen erhält man:

$$(3) \quad \frac{J_1}{J_2} = e^{Q_{\parallel \text{Brems}} \cdot p \cdot l}$$

oder endlich

$$(4)^1) \quad Q_{\parallel \text{Brems}} = \frac{1}{p \cdot l} \cdot \ln \frac{J_1}{J_2}.$$

Will man an Stelle von Querschnitten mit mittleren Wahrscheinlichkeiten rechnen, so kann man durch folgende bekannte Beziehung dazu übergehen:

$$(5)^2) \quad W_{\parallel \text{Brems}} = Q_{\parallel \text{Brems}} / Q_{\text{Wirk}}.$$

Wir haben durch unsere Formeln (4) und (5) jetzt die Möglichkeit, aus den experimentell gefundenen Stufenhöhen die Bremsungsquerschnitte bzw. Bremswahrscheinlichkeiten für Stöße ohne Ablenkung zu errechnen. Das ist für die gemessenen kritischen Potentiale und die zwei verwendeten Apparaturen durchgeführt und in Tab. 8 zusammengestellt.

Der Vergleich der mit beiden Apparaturen gemessenen Ausbeuten in  $\text{H}_2$  und Ar zeigt uns sofort den starken Einfluß der Blendenzahl und -anordnung. Die mit der zweiten verfeinerten Apparatur gemessenen Ausbeuten sind erheblich

1) Die Formel (4) gilt nicht exakt, da in dem Absorptionsgesetz angenommen ist, daß der Absorptionskoeffizient, d. h. der Wirkungsquerschnitt für das Elektron vor und nach der Bremsung derselbe ist. Das ist aber nicht der Fall, da ja der  $Q_{\text{Wirk}}$  sehr stark von der Geschwindigkeit abhängt. Eine elementare Rechnung ergibt die genauere Formel:

$$(6) \quad Q_{\parallel \text{Brems}} = \frac{J_1 - J_2}{J_2} \cdot \frac{Q_v - Q_n}{e^{(Q_v - Q_n) \cdot p \cdot l} - 1},$$

die für  $Q_v \rightarrow Q_n$  übergeht in die von H. F. Mayer benutzte Formel:

$$(7) \quad Q_{\parallel \text{Brems}} = \frac{J_1 - J_2}{J_2} \cdot \frac{1}{p \cdot l},$$

die ihrerseits eine Annäherung der Formel (4) darstellt. Die Formeln (4) und (6) geben nur für unsere Messungen in Argon wesentlich verschiedene Werte.

2) E. Brüche, Ztschr. f. Phys. 47. S. 114. 1928.

Tabelle 8

 $Q_{|| \text{ Brems}}$  und  $W_{|| \text{ Brems}}$ 

Gas	Strahl- geschwindigkeit Volt	Kritisches Potential Volt	$Q_{   \text{ Brems}}$ cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	$W_{   \text{ Brems}}$ %
Apparatur 2:				
H <sub>2</sub>	7,8	4,2 <sub>3</sub>	0,5 <sub>1</sub>	1,2
Ar	13,7	11,65	12,8	0,4 <sub>8</sub>
	13,8	11,65	12,8 (13,8)	0,4 <sub>8</sub>
	19,0	Anregung u. Ionisation	1,0 <sub>4</sub>	1,6
Apparatur 1:				
H <sub>2</sub>	7,5	4,2	1,3	3,0
Ar	14,5	11,5	13,1	1,3 <sub>5</sub>
	18,2	Anregung u. Ionisation	14,1	2,7
N <sub>2</sub>	9,5	7,1—8,2		0,6 <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub>	10,2	6,3		0,7
	13,0	6,7		0,4 <sub>5</sub>
	15,0	6,8		0,3 <sub>9</sub>

kleiner, etwa nur 0,35<sup>1)</sup> von den mit der ersten Apparatur erhaltenen Ausbeuten.

Die größte Ausbeute an Geschwindigkeitsverlusten hat Wasserstoff, mit einer doppelt so großen Ausbeute wie Argon unterhalb der Ionisierungsspannung.

Aber auch das bisher unbekannte, bzw. angezweifelte CO<sub>2</sub>-Potential<sup>2)</sup> von 6,5 Volt hat noch eine größere Ausbeute als die einzelnen Argonpotentiale, so daß eine Täuschung bei diesem Potential wohl kaum möglich ist. Bei CO<sub>2</sub> beobachten wir ferner die starke Abhängigkeit der Ausbeute des ersten Geschwindigkeitsverlustes bei 6,5 Volt von der Strahlgeschwindigkeit. Die Ausbeute beträgt bei 10,2 Volt Elektronengeschwindigkeit noch 1,65 Proz. und nimmt dann ab mit wachsender Elektronengeschwindigkeit, bis 0,75 Proz. bei 15,0 Volt.

1) Dieser Faktor 0,35, der für H<sub>2</sub> und Ar sich aus dem Vergleich der Ausbeuten ergibt, interessiert uns im nächsten Kapitel bei der Berechnung des  $Q_{\text{Brems}}$  für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> aus Gegenspannungskurven, die mit der ersten Apparatur gemessen sind.

2) Vgl. Tab. 7.

Die kleinste Ausbeute zeigt Argon mit etwa 0,6 Proz. für die bekannten ersten Anregungspotentiale. Bemerkenswert ist das starke Ansteigen der Ausbeute in Argon von 0,6 Proz. auf 1,6 Proz. beim Übergang von 14 Volt zu 19 Volt Strahlggeschwindigkeit, d. h. beim Einsetzen der Ionisation.

Bei diesen ganzen Betrachtungen dürfen wir aber nicht vergessen, daß die Werte nur relativ sind. Die Ausbeuten in Tab. 8 sind nur Ausbeuten an Geschwindigkeitsverlusten ohne wesentliche Ablenkung und haben nur Sinn im direkten Zusammenhang mit der Apparatur, bzw. im Vergleich untereinander.

### 3. Folgerungen für gesamte Stoßausbeute und Wirkungsquerschnitt

Bisher hatten wir uns darauf beschränkt, über die Bremswahrscheinlichkeit in engster Anlehnung an unser Experiment Aussagen zu machen. Alles das, was wir im vorigen Abschnitt in Form von Tabellen zusammengestellt hatten, bezog sich nur auf die Richtung des Strahls und auf einen differentialen Raumwinkel, dessen Größe durch die Blenden der Apparatur gegeben war.

Wollen wir, wie in der Einleitung angegeben war, über die gesamte Stoßausbeute und zu dem Problem des Wirkungsquerschnitts Aussagen machen, so müssen wir von diesem kleinen räumlichen Apparaturwinkel zum vollen Raumwinkel übergehen. Dazu wäre zweierlei notwendig: Erstens die genaue Kenntnis der Größe des Raumwinkels unserer Apparatur und zweitens die Kenntnis der Winkelabhängigkeit der Bremswahrscheinlichkeit (für entsprechende kleine Raumwinkel) nach allen Richtungen.

Während wir die erste Größe, den Raumwinkel<sup>1)</sup> noch mit hinreichender Genauigkeit aus unseren Apparaturdimensionen ableiten können, handelt es sich bei der zweiten Frage um

---

1) Der Raumwinkel wurde graphisch bestimmt. Es ergab sich für den einfachsten Fall (wenn der Wirkungsquerschnitt für die gebremsten und ungebremsten Elektronen annähernd derselbe ist) ein Kegel von etwa 30° Öffnungswinkel im Mittel über die ganze Strahllänge. Die Werte für Ar in Tab. 9 wurden mit Formel (6) und dem entsprechend dieser Formel behandelten Raumwinkel berechnet.

ein Problem, dessen Beantwortung besonderen Experimenten überlassen bleiben muß. Wir können hier höchstens durch einen einfachen Ansatz versuchen, wenigstens die Größenordnung der gesamten Ausbeute richtig zu erfassen. Wir machen den Ansatz, daß für unsere Elektronengeschwindigkeiten die Wahrscheinlichkeit der unelastischen Reflexion für alle Reflexionswinkel annähernd dieselbe ist. Dabei sind wir uns durchaus bewußt, daß diese Annahme wahrscheinlich nicht erfüllt ist.<sup>1)</sup> Nun können wir den gesamten Bremsungsquerschnitt bzw. die Stoßausbeute berechnen, indem wir von unserem durch die Blendenanordnung gegebenen Raumwinkel von  $0,08 \cdot \pi$  auf den vollen Raumwinkel  $4\pi$  umrechnen.

Die auf den gesamten Bremsungsquerschnitt bzw. die gesamte Stoßausbeute umgerechneten Werte der Tab. 8 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei sind die Werte der Apparatur I (für  $N_2$  und  $CO_2$ ) nach Vergleich der  $H_2$ - und Ar-Werte beider Apparaturen durch Division durch 2,7 auf die Dimensionen der Apparatur 2 umgerechnet.<sup>2)</sup>

Tabelle 9  
 $Q_{\text{Brems}}$  und  $W_{\text{Brems}}$

Gas	Strahl- geschwindig- keit Volt	Kritisches Potential Volt	Bremsungs- querschnitt $Q_{\text{Brems}}$ $\text{cm}^2/\text{cm}^3$	Stoßausbeute $W_{\text{Brems}} = \frac{Q_{\text{Brems}}}{Q_{\text{Wirk}}}$ %
$H_2$	7,5	4,2 <sub>3</sub>	25,5	60
Ar	13,7	11,6 <sub>5</sub> 12,8	15	18
	13,8	11,6 <sub>5</sub> 12,8 (13,8)	18	22
	19	Anregung und Ionisation	30	46
$N_2$	9,5	7,1—8,2	7,1	19
$CO_2$	10,2	6,5	13,4	30
	13,0	6,5	8,3	17,5
	15,0	6,5	6	11,7

1) Übrigens macht auch G. Hertz (Ztschr. f. Phys. 32. S. 298. 1925) in der Theorie über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen den gleichen Ansatz für elastische Reflexion.

2) Diese Umrechnung ist vielleicht nicht exakt. Sie geschieht hier nur um die größenordnungsmäßige Auswertung der Ergebnisse der Apparatur I zu ermöglichen und einen Vergleich des Bremsungsquerschnitts mit dem Wirkungsquerschnitt durchführen zu können.



Wir erhalten bei der Umrechnung auf den vollen Raumwinkel  $4\pi$  Werte für die Stoßausbeute von der Größenordnung 10—50 Proz.; d. h. unter der Annahme *gleichmäßiger Winkelverteilung der unelastischen Reflexion* läßt sich schließen, daß bei 100 Zusammenstößen von Molekülen mit Elektronen im Mittel 10—60 der getroffenen Moleküle angeregt oder dissoziiert bzw. ionisiert werden.

Wir wollen nun weiter sehen, welchen Beitrag die vorliegenden Messungen zu dem Problem der Zerlegung des Wirkungsquerschnitts in Teilquerschnitte zu liefern vermögen. Untersucht ist bis heute nur die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen.<sup>1)</sup> Aus dieser senkrechten Ablenkung ist unter Voraussetzung gleichwahrscheinlicher Ablenkung nach allen Richtungen auf den Verlauf des Teilquerschnitts der elastischen Reflexion  $Q_{\text{Abl}}$  geschlossen worden.

Um zu zeigen, wie sich die beiden Summanden  $Q_{\text{Abl}}$  und  $Q_{\text{Brems}}$  im Vergleich zum  $Q_{\text{Wirk}}$  verhalten, greifen wir ein besonders markantes Beispiel heraus, die Messungen in  $\text{CO}_2$ .<sup>2)</sup> Die folgende Tabelle 10 enthält die Werte für  $Q_{\text{Brems}}$  für die Punkte der Fig. 25. Es handelt sich hier aber nicht mehr wie bisher (Tabb. 8 und 9) nur um die Ausbeute des einen kritischen Potentials von 6,5 Volt. In Tab. 10 und Fig. 25 ist die gesamte Stoßausbeute bzw. der gesamte Bremsungsquerschnitt in  $\text{CO}_2$  eingetragen, d. h. für alle Geschwindigkeitsverluste zwischen 0 und 10,2 Volt, bzw. 0 und 13, bzw. 0 und 15 Volt (vgl. auch Anm. 4 zu Tab. 7).

In Fig. 25 sind im selben Maßstab gezeichnet der Wirkungsquerschnitt  $Q_{\text{Wirk}}$ <sup>3)</sup>, der Ablenkungsquerschnitt  $Q_{\text{Abl}}$ <sup>1)</sup> und der Bremsquerschnitt  $Q_{\text{Brems}}$ . Man sieht aus dem Vergleich von  $Q_{\text{Abl}}$  mit  $Q_{\text{Wirk}}$ , daß das Maximum des  $Q_{\text{Abl}}$  der Geschwin-

1) R. Kollath, Ann. d. Phys. 87. S. 259. 1928.

2) Einen ähnlichen Vergleich führt auch Hr. Kollath in seiner Arbeit: „Beiträge zur Zerlegung des Wirkungsquerschnitts“ (a. a. O.) für  $\text{N}_2$  durch, in dem er seine erwähnten Messungen über senkrechte elastische Reflexion noch um die Bestimmung der senkrechten unelastischen Reflexion erweitert. Vergleiche übrigens auch Hamburger Vortrag: R. Kollath, Über den Anteil der „Reflexion“ an der Gesamtwirkung neutraler Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen; Phys. Ztschr. 29. S. 834. 1928.

3) E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927.

Tabelle 10  
 $Q_{\text{Brems}}$  und  $W_{\text{Brems}}$  in  $\text{CO}_2$

Strahl- geschwindigkeit in Volt	Kritisches Potential in Volt	Gesamter Bremsungsquerschn. $Q_{\text{Brems}} \text{ cm}^{-1}$	Gesamte Stoßausbeute $W_{\text{Brems}}$ in %
10,2	6,5 ( $\sim 10$ )	18,5	41,6
13,0	6,5 (10—13)	25	51,5
15,0	6,5 (10—15)	28,5	55

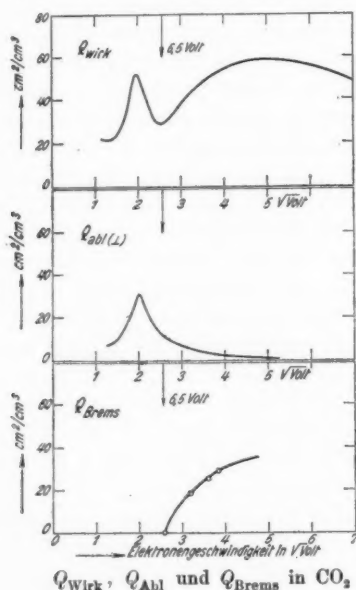


Fig. 25

digkeit nach mit dem ersten Maximum des  $Q_{\text{Wirk}}$  zusammenfällt. Nach diesem Maximum fällt die Kurve des  $Q_{\text{Abl}}$  wieder glatt ab ohne eine Andeutung eines zweiten Maximums. Der  $Q_{\text{Brems}}$  dagegen liefert zu dem ersten Maximum keinen Beitrag, d. h. bei der Geschwindigkeit, bei der das erste Maximum liegt, finden noch keine Geschwindigkeitsverluste statt. Der vorstehend bestimmte Bremsungsquerschnitt setzt nun genau an der Stelle ein, an der sich der Wirkungsquerschnitt im Gegen-

satz zum Reflexionsquerschnitt zum zweiten Maximum erhebt, d. h. also gerade im zweiten Minimum. Die  $Q_{\text{Brems}}$ -Kurve zeigt nach ihrem Einsetzen einen Anstieg, der dem Anstieg der  $Q_{\text{Wirk}}$ -Kurve zum zweiten Maximum dem Charakter nach entspricht.

Man könnte versuchen, auch einen quantitativen Vergleich durchzuführen, indem man durch einfache Addition die Kurve des Bremsungsquerschnitts mit der Ablenkungsquerschnittskurve zur gesamten Wirkungsquerschnittskurve zusammensetzt und die erhaltene Kurve mit der bekannten Wirkungsquerschnittskurve vergleicht. Man würde finden, daß man bei dieser Addition nicht nur eine Kurve von gleichem Charakter wie die gemessene Kurve erhielte, sondern sogar eine recht gute quantitative Übereinstimmung. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß einerseits über  $Q_{\text{fest}}$ <sup>1)</sup> nichts Genaues bekannt ist und daß die errechneten Teilquerschnitte die wahrscheinlich unerfüllte Annahme gleichmäßiger Winkelverteilung der Reflexion enthalten.

Wenn wir auf das Quantitative auch keinen zu großen Wert legen dürfen, so ist doch gezeigt, daß jedenfalls bei  $\text{CO}_2$ <sup>2)</sup> die beiden Maxima durch verschiedene physikalische Vorgänge bedingt sind.

#### Zusammenfassung

1. Die Lenardsche Gegenspannungsmethode wird nach dem Vorgang von Åkesson zur Messung kritischer Potentiale und zur Bestimmung von Stoßausbeuten benutzt.

2. Es werden nach diesem Prinzip zwei Apparaturen mit verschieden weitgehender Strahldefinition gebaut. — Die erste Apparatur ist gegen die Åkessonsche Apparatur verfeinert in bezug auf die geometrische Definition des Elektronenstrahls durch geeignete Anordnung von Blenden. — Die zweite Apparatur ist weiter verfeinert durch besondere Blendenanordnung

1) In der bereits zitierten Arbeit über Beiträge zur Zerlegung des Wirkungsquerschnitts stellt Hr. Kollath fest, daß bei  $\text{N}_2$  ein Beitrag des  $Q_{\text{Fest}}$  zum Wirkungsquerschnitt unterhalb der Ionisierungsspannung gleich Null ist und auch oberhalb der Ionisierungsspannung äußerst minimal sein muß.

2) Unsere Betrachtungen gelten übrigens nicht allein für  $\text{CO}_2$ . Die Verhältnisse liegen z. B. bei  $\text{N}_2$  prinzipiell ähnlich, nur weniger ausgeprägt (vgl. R. Kollath, ebenda).

und durch Homogenisierung des Elektronenstrahls mittels elektrostatischer Ablenkung.

3. Bei beiden Apparaturen zeigen sich in allen gemessenen Gaskurven sehr deutlich Stufen, die als kritische Potentiale zu deuten sind.

4. Die aus den gemessenen Stufenlängen entnommenen kritischen Potentiale der Gase  $H_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den früher von Åkesson gefundenen, bisher zum Teil ungedeuteten Werten überein.

5. Die in Argon gefundenen Potentiale stimmen mit den aus anderen elektrischen und aus optischen Messungen bekannten Anregungspotentialen überein.

6. Aus den Stufenhöhen wird für beide Apparaturen die Wahrscheinlichkeit eines „Geschwindigkeitsverlustes ohne gleichzeitige wesentliche Ablenkung“, d. h. die Wahrscheinlichkeit einer „unelastischen Reflexion innerhalb eines kleinen Raumwinkels um Null Grad“, berechnet. Dabei wird unter Hinzunahme des Materials von Åkesson gezeigt, daß die Größe dieses Raumwinkels eine Funktion der Zahl, Anordnung und Größe der Blenden der Apparatur ist.

7. Durch Elimination der experimentellen Bedingungen (Übergang vom apparativen Raumwinkel  $\Delta\varphi$  zum vollen Raumwinkel  $4\pi$ ) wird unter einfachsten Annahmen (gleichmäßige Winkelverteilung der Reflexion) versucht, die Größenordnung der gesamten Stoßausbeute zu berechnen.

8. Es wird das Einsetzen und die Anstiegstendenz der Ausbeutefunktion (Bremsungsquerschnitt) im Zusammenhang mit der Wirkungsquerschnittskurve diskutiert.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1927 bis August 1929 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Ramsauer und Hrn. Privatdozent Dr. Brüche für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse während ihrer Durchführung an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Danzig-Langfuhr, im April 1930.

(Eingegangen 24. Mai 1930)

## **Über den Materialverlust der Kathode von Metallbogen**

**Von R. Seeliger und H. Wulfhekel**

(Mit 8 Figuren)

Der Materialverlust der Kathode<sup>1)</sup> einer Glimmentladung, die sogen. Kathodenzerstäubung, ist in einer großen Zahl von Arbeiten untersucht worden; die Sachlage kann hier, namentlich dank der neueren Arbeiten von Blechschmidt, Güntherschulze und v. Hippel, im wesentlichen wohl als geklärt gelten. Es ist deshalb eigentlich überraschend, daß analoge Untersuchungen für die Kathode der Bogenentladung, abgesehen von den mehr technisch orientierten über den sogen. Abbrand der Elektroden von Kohlebogen, nur in so geringer Zahl vorliegen; für Metallkathoden gibt es außer einer älteren Untersuchung von Güntherschulze an der Kathode eines Quecksilbergleichrichters unseres Wissens überhaupt nur eine (eingehendere) Arbeit von v. Issendorff ebenfalls über die Quecksilberkathode eines Quecksilberbogens und eine kurze orientierende Studie von Seeliger und Schmick über Eisenkathoden.<sup>2)</sup> Die letzteren hatten als wesentliches Ergebnis u. a. den Nachweis erbracht, daß der Materialverlust der Kathode unter sonst denselben Bedingungen von der Kühlung der Kathode abhängt und also nicht als eine ohne weiteres theoretisch verwertbare spezifische Konstante angesehen werden kann; diese Erkenntnis ist von großer Bedeutung für alle theoretischen Spekulationen über die Vorgänge an der Bogen-

1) Bezüglich aller nicht im einzelnen zitierten Arbeiten vgl. die Darstellung im Handbuch der Experimentalphysik Bd. 13, III, Artikel von G. Mierdel und R. Seeliger über Glimmentladung und Bogenentladung.

2) J. v. Issendorff, *Phys. Ztschr.* **29**, S. 857. 1928; H. Schmick u. R. Seeliger, *ebenda* **29**, S. 864. 1928.

kathode, die sich auf eine Energiebilanz stützen. Aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkt aus ist derartigen Untersuchungen eine grundsätzliche Bedeutung zuzuschreiben. Die Theorien der Kathodenzerstäubung, die in letzter Zeit namentlich von v. Hippel diskutiert worden sind und die von Schmick und Seeliger skizzierten Gedanken zu einer zusammenfassenden Theorie der Vorgänge an der Bogen- und der Glimmentladungskathode lassen dies erkennen. Es schien uns deshalb nützlich zu sein, durch systematischere Versuche zunächst einmal das Beobachtungsmaterial zu vergrößern; im Laufe der Untersuchung zeigte sich dann allerdings, daß der vielen eine Rolle spielenden Versuchsparameter wegen an eine wirklich erschöpfende Untersuchung noch nicht gedacht werden und daß es sich nur um eine orientierende Durchmusterung, wenn auch mit quantitativen Zielen und auf wesentlich breiterer Basis, handeln konnte.

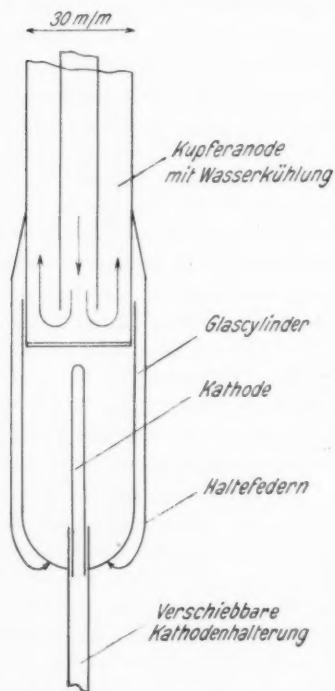
#### Versuchsanordnung und Methode der Messungen

Die Problemstellung ist eine an sich sehr einfache; es handelt sich um die quantitative Erfassung der Substanzmenge, welche die Kathode einer Bogenentladung unter gegebenen Versuchsbedingungen verliert. Die Lösung dieser Aufgabe stößt jedoch auf eine Reihe erheblicher Schwierigkeiten, die zwar teils nur rein experimenteller Art sind, teils aber auch grundsätzliche Fragen betreffen. Zunächst einmal verliert in einem regulären Bogen nicht nur die Kathode Material, sondern auch die Anode, und es ist von vornherein kaum zu übersehen, ob nicht von der Anode Material auf die Kathode transportiert und hierdurch der tatsächliche Materialverlust der Kathode verschleiert wird. Nun kann zwar der Bruttoverlust der Kathode in mancher Hinsicht sehr wohl von Interesse sein, einfacher, übersichtlicher und brauchbarer zu theoretischen Diskussionen wären aber jedenfalls die Ergebnisse von Messungen, die nur den tatsächlichen Materialverlust erfassen. Wenn ferner der Bogen nicht in einem chemisch inaktiven Gas brennt, kann die Kathodensubstanz Verbindungen mit dem Füllgas eingehen, die zum Teil auf der Kathode verbleiben, so daß also eine Messung der Gewichtsänderung der Kathode durchaus nicht Aufschluß zu geben

braucht über den tatsächlichen Materialverlust. Um die hierdurch entstehenden Unbestimmtheiten der Ergebnisse zu vermeiden, haben wir die folgenden Vorsichtsmaßregeln getroffen: Durch intensive Kühlung der zweckentsprechend konstruierten Anode läßt es sich unschwer erreichen, daß sie praktisch überhaupt keinen Materialverlust erleidet. Um den tatsächlichen Materialverlust der Kathode feststellen zu können, ist es notwendig, die Gewichtsmessung durch Wägung zu ersetzen durch eine chemische quantitative Analyse, die sich einfach und genau durchführen läßt mit Hilfe der bekannten Titrationmethoden. Dabei ist es praktischer und genauer — auf einen weiteren Vorteil werden wir später bei der Diskussion der Versuchsergebnisse noch zu sprechen kommen — nicht die Kathode vor und nach dem Brennen des Bogens zu analysieren, sondern diese Analyse vorzunehmen an den von der Kathode insgesamt abgedampften bzw. abgestäubten Substanzmengen. Die abtransportierte Kathodensubstanz schlägt sich, wenn keine flüchtigen, gasförmigen Verbindungen gebildet werden, in der Umgebung der Kathode nieder, also insbesondere auch auf der Anode. Deshalb ist es notwendig, die Anode aus einem anderen und chemisch leicht zu unterscheidenden Material zu bauen, und wir haben daher bei den Versuchen an Kathoden aus Eisen und Kupfer eine mit Silber, bei den Versuchen an Kathoden aus Silber eine mit Kupfer an den in Betracht kommenden Stellen verkleidete Anode benutzt. Von ausschlaggebender Bedeutung ist es natürlich, daß es gelingt, den ganzen Niederschlag quantitativ zu erfassen und der Analyse zuzuführen.

Diese Überlegungen führten auf Grund von Vorversuchen zu der folgenden Konstruktion des Entladungsgefäßes. Als Kathoden dienten zylindrische Stäbchen von 2—5 mm Dicke aus den zu untersuchenden Metallen (Eisen, Kupfer, Silber), die in eine mit Hilfe eines vakuumdichten Schraubenschlusses verschiebbare Halterung eingesetzt wurden. Als Anode diente ein Kupferrohr von 3 cm Durchmesser, das auf der Stirnfläche durch eine dünne Platte aus Kupfer bzw. Silber ebenfalls vakuumdicht verschlossen und von einem kräftigen Kühlwasserstrom durchströmt wurde. Über das Kupferrohr war (vgl. Fig. 1) ein Glaszylinder geschoben, der

durch zwei Federklammern gehalten wurde und der Anode gegenüber ein Loch besaß, das eben die Kathode frei durchtreten ließ; außerdem hatte es auf der Unterseite einige kleine Löcher, um die Kommunikation mit dem Außenraum herzustellen.



Versuchsanordnung (schematisch)

Fig. 1

Die ganze Anordnung befand sich, von zwei Schliffringen gehalten, in der Mitte einer großen Glaskugel von etwa drei Liter Inhalt, die mit der Pumpe bzw. den Manometern (McLeod- und Hg-Schenkelmanometer) verbunden war.

Der Gang der Messung, die stets von zwei Beobachtern ausgeführt werden mußte, war nun der folgende: Nachdem das ganze Entladungsgefäß mit dem zu untersuchenden Gas unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen auf den gewünschten Druck gefüllt war, wurde der Bogen gezündet durch Berührung von Kathode und Anode mit nachfolgender Entfernung der Elektroden voneinander auf den gewünschten Elektrodenabstand; bei einiger Übung läßt sich dies in wenigen Sekunden er-

reichen. Dann wurde der Bogen während der mit der Stoppuhr bestimmten Zeit — meist 5 Minuten lang — in Gang gehalten, wobei der eine Beobachter Strom und Spannung überwachte und konstant hielt, während der zweite Beobachter die Bogenlänge in einem Fernrohr mit Okularmikrometer kontrollierte und nötigenfalls durch Nachschieben der Kathode ebenfalls konstant hielt. Die dauernde Kontrolle der Entladung im Fernrohr war schon deshalb not-



wendig, weil nur so jedes nicht programmmäßige Vorkommnis, wie z. B. ein Zerspritzen und eine Deformation der Kathode durch zu rasches Abschmelzen oder eine Loslösung von Niederschlagsteilen von der Anode sogleich bemerkt und der Versuch dann gegebenenfalls abgebrochen und verworfen werden konnte. Störungen durch eine Deformation der Kathodenkuppe traten insbesondere auf an den Silberkathoden, und zwar stets dann, wenn die Bogenlänge einen (mit der Stromstärke abnehmenden) kritischen Wert überschritt; auch nur einigermaßen reproduzierbare Werte für den Materialverlust der Kathode konnten dann nicht mehr erhalten werden. Dadurch wurde der zu brauchbaren Ergebnissen taugliche Variationsbereich der Versuchsparameter leider zum Teil stark eingeengt, so z. B. bei den in Fig. 5 dargestellten Versuchen an Silber in Luft von 50 cm Hg Fülldruck bei einer Stromstärke von 2,5 Amp. für die Bogenlänge auf Werte unterhalb etwa 2,5 mm. Nach dem Löschen der Entladung wurde trockne Luft eingelassen, die ganze Anode mitsamt dem Glaszylinder herausgehoben und die Anode sowie die Innenseite des Glaszylinders (und wenn nötig auch die Mantelfläche der zylindrischen Kathode) von dem auf ihnen abgesetzten Niederschlag befreit. Dies ließ sich, wie Vorversuche gezeigt hatten, am einfachsten und genauesten erreichen durch Abwischen der beschlagenen Oberflächen mit Papierfiltern, die dann verascht und titriert wurden. Bemerkt sei dazu, daß sich stets die Hauptmenge des Niederschlags auf der Stirnfläche der Anode vorfand; maximal nur etwa 5 Proz. wurde auf dem Glaszylinder und nur ein vernachlässigbar kleiner Bruchteil auf den kalt gebliebenen Teilen der Kathode gefunden und dieser letztere Anteil deshalb bei den endgültigen Versuchen nicht mehr berücksichtigt. Der Niederschlag auf der Stirnfläche der Anode war zum größten Teil auf einem zentralen Bereich von einigen Millimetern Durchmesser konzentriert und seine Dichte nahm von dem der Mitte der Kathode gegenüberstehenden Mittelpunkt der Anodenstirnfläche nach außen hin schnell ab. Die Genauigkeit der Messungen läßt sich kennzeichnen durch die Angabe, daß unter denselben Versuchsbedingungen bis auf weniger als 5 Proz. dieselben reproduzierbaren Werte für den Materialverlust der Kathode erhalten wurden. Schwierigkeiten

machten eigentlich nur der Eisenbogen in Stickstoff und die längeren Bogen bei kleinen Gasdrücken. Den  $\text{Fe-N}_2$ -Bogen konnten wir in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen überhaupt nicht längere Zeit zu ruhigem, gleichmäßigem Brennen bringen und mußten deshalb auch hier von dem Aushilfsmittel einer vorhergehenden Formierung in Luft Gebrauch machen. Die längeren Bogen bei Unterdruck zeigten leicht die bekannte Neigung, an dem Kathodenstab zu klettern. Es war deshalb stets eine Sache des Glücks und der Geduld, ob man einen solchen Bogen wenigstens einige Minuten konstant erhalten konnte; zeigte sich im Fernrohr dann der Beginn des Kletterns an, so wurde der Versuch abgebrochen und es wurden die erhaltenen Materialverluste proportional der Brennzeit auf eine Brennzeit von 5 Minuten extrapoliert.

#### Ergebnisse

Eine Diskussion der Meßmethode werden wir im nächsten Abschnitt geben; zunächst sollen die Ergebnisse zusammengefaßt und geordnet wiedergegeben werden. Wie schon die Vorversuche zeigten und in der Einleitung erwähnt wurde, spielen eine ganze Reihe von Versuchsparametern eine Rolle. Von diesen sind die Stromstärke, der Durchmesser der zylindrischen Kathode und die chemische Natur des Füllgases und der Kathode natürlich wohldefiniert. Die Bogenlänge ist schon nicht mehr so genau zu erfassen, da die Entladung nicht immer genau die kürzeste Verbindung zwischen der Stirnfläche der Kathode und der Stirnfläche der Anode bildet, sondern — abgesehen selbstverständlich von den Fällen, wo der Ansatzpunkt des Bogens auf der Kathode am Mantel des Kathodenstabes klettert und die Messung abgebrochen werden muß — mit kleinen Abweichungen um die kürzeste Mittel-lage pendelt. Die hierdurch bedingte Unbestimmtheit ist aber nur gering; angegeben ist im folgenden als Bogenlänge stets die Länge des kürzesten Abstandes Kathode-Anode. Die Brennzeit, auf die der Materialverlust bezogen wird und mit der er proportional sein sollte, ist in unseren Versuchen die Zeit zwischen dem Zünden und Löschen der Entladung. Bei einer Versuchsdauer von 5 Minuten spielt die kurze, wenige Sekunden umfassende Zeit, die zum Auseinanderziehen der

Elektroden auf die gewünschte Länge notwendig ist, zwar keine Rolle, es entsteht aber eine unangenehme und unvermeidliche Unbestimmtheit anderer Art. Denn es muß zu Beginn der Brennzeit die Kathode erst angewärmt werden und es muß sich in ihr und ihrer Umgebung erst der stationäre thermische Zustand einstellen. Wie Vorversuche zeigten, ist auch tatsächlich der Materialverlust nicht strenge proportional der Brennzeit, sondern er steigt mit der Brennzeit erst langsamer, dann schneller an und erst in diesem zweiten Stadium ist der Zusammenhang zwischen Brennzeit und Materialverlust ein linearer. Wie lange es dauert, bis der Bereich dieses linearen Anstiegs erreicht ist, wie lange also die „Anwärmzeit“ ist, hängt ab von den Versuchsbedingungen, in erster Linie von der Dicke des Kathodenstabes und der Stromstärke. Im Bereich der von uns gewählten Bedingungen sind diese Unterschiede aber nur gering und die Dauer der Anwärmzeit, die etwa  $\frac{1}{2}$  Minute umfaßt, ist klein gegen die nach Möglichkeit stets innegehaltene Brenndauer von 5 Minuten, so daß die entstehenden Fehler nur klein sind. Wir haben deshalb darauf verzichtet, in den Endversuchen durch Variation der Brenndauer die Steilheit des linearen Anstiegs jeweils gesondert zu bestimmen und daraus den Materialverlust für die Zeiteinheit zu berechnen, sondern wir haben den Materialverlust unmittelbar aus dem Ergebnis der Versuche entnommen, die sich auf jeweils eine totale Brennzeit von fünf Minuten erstreckten, gerechnet in der oben angegebenen Weise von der Zündung bis zum Löschen des Bogens. (Wie schon erwähnt, war es nur in einigen Ausnahmefällen notwendig, die Brennzeit auf (ungünstigenfalls) 3 Minuten zu beschränken und dann proportional auf 5 Minuten zu extrapolieren). Es sind deshalb die im folgenden angegebenen Werte für den Materialverlust im stationären Zustand alle etwas zu klein, jedoch wie eine Abschätzung auf Grund von Vorversuchen ergab, um nur höchstens 10 Proz. Ganz ungenau ist es aus bekannten Gründen, den „Gasdruck“ als Parameter zu wählen. Angegeben ist stets der kaltgemessene Fülldruck, von dem sich nur sagen läßt, daß er sich gleichsinnig mit der eigentlich interessierenden (mittleren) Gasdichte im Entladungsraum, d. h. im Inneren des beschriebenen Glaszylinders, ändert. Die

Angaben über den Zusammenhang zwischen Materialverlust und Gasdruck geben deshalb nur ein qualitativ richtiges Bild des Zusammenhanges zwischen dem Materialverlust und der (in und in der Umgebung der Bogenentladung an sich variablen und deshalb schwer festlegbaren) Gasdichte.

Als Versuchsparameter spielen, wie bereits erwähnt, eine Rolle die Dicke des Kathodenstabes, die Bogenlänge, die Stromstärke, der Gasdruck und die chemische Natur des Kathodenmaterials und des Füllgases, so daß sehr viele Kombinationen möglich sind und einzeln untersucht werden müßten. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse erschöpfen diese Möglichkeiten natürlich durchaus nicht; die Versuchsbedingungen wurden aber immerhin so ausgewählt, daß die wichtigsten Zusammenhänge erkannt werden können. Aufgetragen ist als Ordinate stets der Materialverlust  $M$  der Kathode in Milligramm pro 5 Minuten Brennzeit, und zwar der reine *Metallverlust*, d. h. die in dem gesamten Niederschlag in der Umgebung der Kathode enthaltene Gewichtsmenge *Metall*, wie sie die quantitative Titrationsanalyse ergibt.

Die Figg. 2 und 3 zeigen bei konstanter Bogenlänge (2 mm) und konstantem Fülldruck (70 cm Hg) die Abhängigkeit des  $M$  von der Stromstärke und der Dicke der Kathode für Eisen und Silber in Luft. Bemerkenswert scheint uns an beiden Figuren zweierlei zu sein und eine allgemeine Gesetzmäßigkeit anzuzeigen. Nämlich einmal, daß unter sonst denselben Bedingungen  $M$  abnimmt mit zunehmender Kathodendicke, wie dies die eingangs genannten früheren Versuche bereits angezeigt hatten; der Einfluß der Kathodendicke ist um so ausgeprägter, je größer die Stromstärke ist und ist bei Silber größer als bei Eisen. Ferner zeigen die Figuren, daß  $M$  nicht stets proportional der Stromstärke ist. Besonders deutlich bei Silber zeigt sich, daß man zwei Bereiche unterscheiden kann; bei kleinen Stromstärken ist  $M$  proportional der Stromstärke, bei großen Stromstärken wächst es zwar wiederum linear, jedoch wesentlich steiler mit der Stromstärke an. Ein stetiges Übergangsgebiet verbindet diese beiden Bereiche, das bei Eisen augenscheinlich ausgedehnter ist und zu größeren Stromstärkewerten hinaufreichend nur für kleine Kathodendicken in unseren Versuchen ebenfalls überschritten

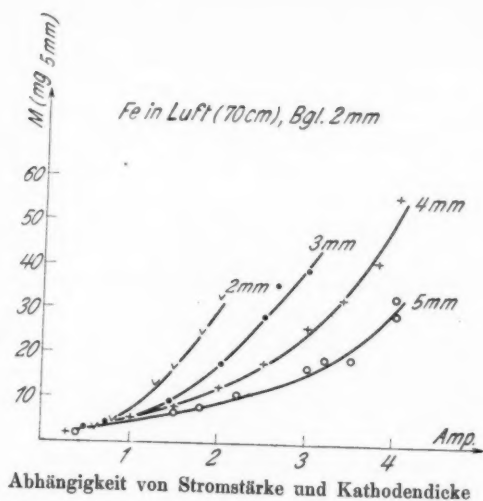


Fig. 2

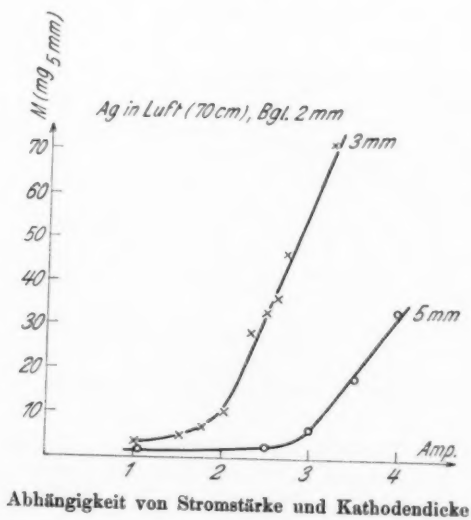
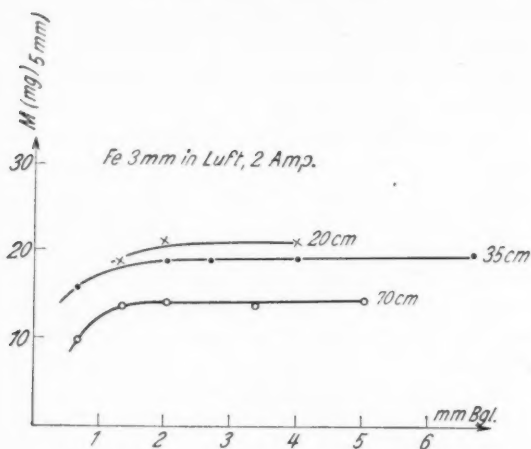
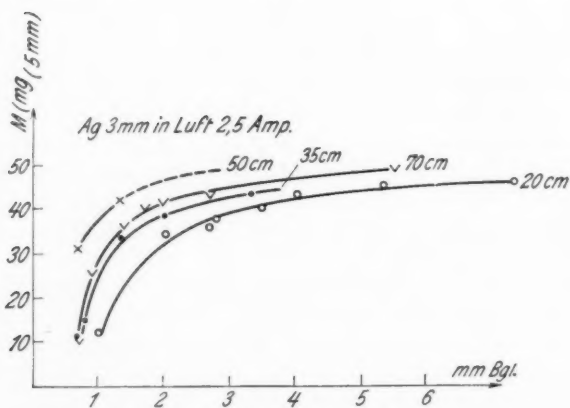


Fig. 3



Abhängigkeit von Bogenlänge und Gasdruck

Fig. 4



Abhängigkeit von Bogenlänge und Gasdruck

Fig. 5

wurde, so daß auch hier der zweite lineare Bereich erkennbar wird.

Die Figg. 4 und 5 geben bei konstanter Stromstärke (2 bzw. 2,5 Amp.) und konstanter Kathodendicke (3 mm) die

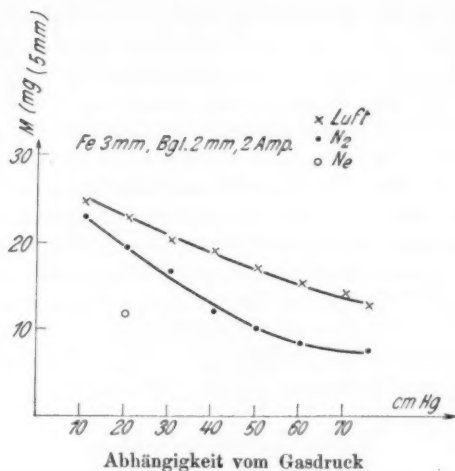


Fig. 6

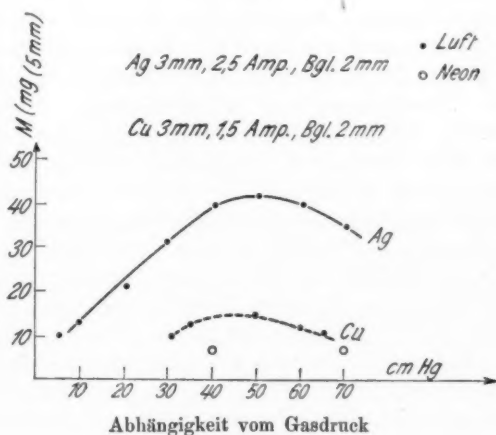


Fig. 7

Abhängigkeit des  $M$  von der Bogenlänge und dem Gasdruck, ebenfalls für Eisen und Silber in Luft. Auch hier kommt eine Gesetzmäßigkeit unmittelbar zum Vorschein, nämlich daß  $M$  mit zunehmender Bogenlänge zunimmt, aber daß es schon

recht bald einem Endwert zustrebt; und zwar gilt dies für alle Drucke.

Die Figg. 6 und 7 geben die Abhängigkeit des  $M$  vom Druck (Gasdichte) bei konstanter Stromstärke und Kathodendicke. Betrachten wir zunächst wieder die Kurven für Eisen und Silber in Luft, so finden wir ein merkwürdiges Ergebnis. Während nämlich bei Eisen  $M$  mit abnehmender Gasdichte ständig zunimmt, geht es bei Kupfer (und Silber) durch ein Maximum. Eine Kombination mit den Fig. 4 und 5 zeigt, daß dies für alle Bogenlängen gilt. Ein zweites bemerkenswertes Ergebnis ist, daß  $M$  für Eisen in Stickstoff kleiner ist als in Luft, und daß es für Eisen in Neon — wo des erheblichen Gasverbrauches wegen nur einige Meßpunkte aufgenommen werden konnten — am kleinsten ist.

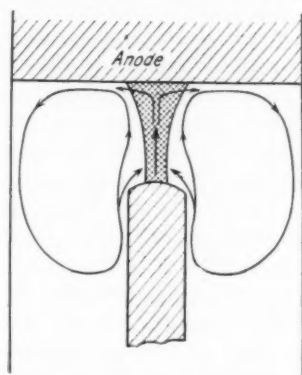
#### Diskussion der Ergebnisse

Ehe wir die in den Figg. 2—7 niedergelegten Ergebnisse zu theoretischen Schlüssen verwerten, ist zu untersuchen, welche physikalische Bedeutung die Größe  $M$  eigentlich hat, die bisher nur meßmethodisch als der absolute Metallgehalt des gesamten, in der Umgebung der Kathode bei Benutzung unserer Versuchsanordnung abgeschiedenen Niederschlags definiert ist. Die Sachlage ist in einer Beziehung ganz analog der bei allen Messungen der Kathodenzerstäubung in der Glimmentladung, wo sie v. Hippel<sup>1)</sup> bereits einer eingehenden Diskussion unterzogen hat. Der Messung zugänglich ist nämlich stets nur, gleichgültig ob man den Materialverlust der Kathode unmittelbar an dieser oder aus dem Niederschlag in ihrer Umgebung feststellt, die Substanzmenge, welche die Kathode endgültig verlassen hat und nicht mehr zu ihr zurückkehrt. Andererseits besteht ein Unterschied zwischen dem Materialtransport in der Glimmentladung und im Metallbogen insofern, als sich in einem Bogen, der im Kathodendampf brennt, über den irreversiblen Materialverlust der Kathode ein reversibler Materialtransport lagert, weil die positiven Ionen hier aus geladenen Metallatomen bestehen. Man kennt leider den Anteil des Ionenstromes am gesamten Kathoden-

1) A. v. Hippel, *Ann. d. Phys.* 81. S. 1033. 1926.



strom noch nicht genau und kann deshalb nur eine obere<sup>1)</sup> Grenze für den Rücktransport von Metall zur Kathode angeben; sie ist — einwertige Ionen vorausgesetzt — für Eisen, Silber und Kupfer wegen des hohen Atomgewichts  $M$  ein Vielfaches der von uns gefundenen definitiv abgedampften Mengen, nämlich  $3M$  mg/Min.-Amp. Eine Berechnung der primär durch die Kathodenoberfläche von innen nach außen hindurchtretenden Substanzmenge aus der in dem (der Messung zugänglichen) Niederschlag feststellbaren Substanzmenge scheint



Konvektionsströme im Entladungsraum

Fig. 8

uns hier schon deshalb nicht zugänglich zu sein, weil es sich dabei nicht um ein Diffusionsproblem allein handelt. In Fig. 8 ist die Bogenentladung mit den Konvektionsströmungen skizziert, wie sie sich im Fernrohr darstellt; eine Rolle spielt dabei vielleicht auch der Umstand, daß von der Kathode abgeschleuderte Metallteilchen sich in der Entladung negativ aufladen und vom Feld aus den Randgebieten in die Mitte des Entladungsschlauches gezogen werden. Der Abtransport der Kathodensubstanz geht hauptsächlich in dem von der Bogenentladung erfüllten „Schlauch“ verdünnten Gases bzw. Dampfes — verdünnt wegen der hohen Temperatur — vor sich; man wird aber kaum daran zweifeln können, daß auch die

1) allerdings wohl stets weit oberhalb der tatsächlichen Werte liegende

Konvektionsströmungen im Gas den Abtransport wesentlich unterstützen; diese in Rechnung zu setzen, ist aber unmöglich. Daß solche Konvektionsströmungen eine quantitativ erhebliche Rolle spielen, zeigten einige orientierende Versuche; wenn die Anode vertikal über der Kathode steht, wie in allen im vorhergehenden beschriebenen Versuchen, erhält man nämlich eine ganz andere Verteilung der Niederschlagsmengen wie für den Fall, daß die Anode vertikal unter der Kathode angeordnet ist.

Nun können wir zur eigentlichen Diskussion der in den Fig. 2—7 zusammengefaßten Ergebnisse übergehen. Zum großen Teil kann man sie bereits verständlich machen durch die einfache Annahme, daß die Verdampfung der Kathode — wobei „Verdampfung“ natürlich nur als abkürzende Bezeichnung dienen und über den feineren Mechanismus des Materialverlustes nichts aussagen soll — nicht nur aus dem der Stromstärke proportionalen und für den Mechanismus der Vorgänge an der Kathode charakteristischen „Brennfleck“ erfolgt, sondern daß sich je nach den speziellen thermischen Verhältnissen die weitere Umgebung des Brennflecks an der Verdampfung beteiligt. Der Kathode wird im Brennfleck Energie zugeführt und sie verliert Energie durch Wärmeleitung, Abstrahlung, Kühlung durch Konvektionsströme im Gas usw. Dadurch stellt sich auf der Stirnfläche der Kathode, die wenigstens in unseren Versuchen allein an der Verdampfung merklich beteiligt ist, eine Temperaturverteilung ein, die je nach den speziellen thermischen Bedingungen in weiten Grenzen veränderlich und maßgebend ist für die Beteiligung der Umgebung des eigentlichen Brennflecks an der Verdampfung.

Unmittelbar verständlich wird dadurch zunächst der Befund (vgl. Fig. 2 und 3), daß  $M$  mit zunehmender Kathodendicke abnimmt; je dicker die Kathode ist, desto mehr Wärme wird von der Stirnfläche durch Wärmeleitung nach hinten abgeführt, desto tiefer ist also die Temperatur auf der Stirnfläche bzw. desto steiler sinkt die Temperatur auf der Stirnfläche vom Brennfleck nach dessen Umgebung hin ab. Auch den Befund, daß es zwei Bereiche bezüglich der Abhängigkeit des  $M$  von der Stromstärke gibt, kann man verstehen, wenn man noch das Ergebnis der Beobachtungen im Fernrohr

dazunimmt. Es zeigte sich nämlich, daß dort, wo der zweite Bereich beginnt, gerade die ganze Stirnfläche eine schmelzflüssige Kuppe geworden ist. Der Kathodenbrennfleck ist jedoch auch in diesem Zustand noch immer wesentlich kleiner als die Kuppenoberfläche und wandert auf dieser sehr schnell umher; dadurch gerät die Metalloberfläche in Bewegung und es ist nicht ausgeschlossen, daß hierdurch neben der regulären Verdampfung ein Verspritzen des Kathodenmaterials verursacht wird, obgleich wir Spritzspuren an den Auffangflächen nicht feststellen konnten. Von denselben Gesichtspunkten aus kann man auch das Ansteigen von  $M$  mit zunehmender Entfernung der Anode von der Kathode (vgl. Figg. 4 und 5) verständlich machen. Da wir mit einer stark gekühlten Anode gearbeitet haben, liegt es nahe, eine Kühlrückwirkung der Anode auf die Kathode anzunehmen; eine solche thermische Koppelung zwischen Anode und Kathode ist für den umgekehrten Fall einer sehr heißen Anode aus der Literatur schon mehrfach bekannt.<sup>1)</sup> Allerdings wird man eine unmittelbare Wirkung der Konvektionsströme im Gas auf den Abtransport des Kathodendampfes, die ihrerseits wiederum von dem Abstand Kathode—Anodenplatte abhängen, außerdem für möglich halten müssen; denn daß die Sachlage eine recht verwickelte sein kann, zeigen z. B. die Ergebnisse von Duffield<sup>2)</sup> über den Abbrand der Elektroden des Kohlebogens. Immerhin sprechen auch die oben gelegentlich erwähnten Beobachtungen über das Abschmelzen der Silberkathoden oberhalb einer kritischen Bogenlänge dafür, daß die Temperatur der Kathode tatsächlich mit zunehmender Bogenlänge steigt. Auch daß  $M$  überhaupt von der Gasdichte abhängt, ließe sich prinzipiell als eine Wirkung der von der Gasdichte abhängenden Konvektionsströme deuten; eine andere Erklärungsmöglichkeit für eine Beeinflussung der Verdampfung durch die Gasdichte ist generell wohl darin zu sehen, daß die Zusammensetzung des Gases vor der Kathode sich mit abnehmendem Füllgasdruck zugunsten des Metaldampfes verschiebt und hierdurch der Kathodenfall geändert wird. Gar

1) Vgl. z. B. A. Güntherschulze, Ztschr. f. Phys. 11. S. 71. 1922.

2) W. C. Duffield, Proc. Roy. Soc. 92. S. 122, 257. 1916.

keine plausible Erklärung haben wir aber vorläufig dafür, daß diese Abhängigkeit von der Gasdichte an Fe und Ag bzw. Cu ganz verschiedenen Gesetzen folgt (Fig. 6 und 7).

Auch die Abhängigkeit des  $M$  von der chemischen Natur des Füllgases können wir noch nicht befriedigend erklären; daß  $M$  unter sonst denselben Verhältnissen in Stickstoff kleiner ist als in Luft und in Neon wiederum kleiner als in Stickstoff, könnte zwar dahin gedeutet werden, daß bei dem Materialverlust der Kathode chemische Prozesse zwischen Füllgas und Kathodenmaterial mitbeteiligt sind, der Mechanismus dieser Mitwirkung chemischer Prozesse ist aber noch ganz unklar. Es könnte sich dabei z. B. auch um einen rein elektrischen Effekt handeln, nämlich um eine Verschiedenheit des Kathodenfalls und der Stromverteilung an der Kathode in den verschiedenen Gasen, worüber unseres Wissens zu einer Entscheidung verwertbare Messungen noch nicht vorliegen. Ganz allgemein sei zu allem Vorhergehenden noch bemerkt, daß wir zu allen in den Figuren angegebenen Meßpunkten natürlich jeweils auch die Brennspannung der Entladung gemessen haben, daß sich aber irgendwelche weitere Hinweise für das Verständnis unserer Beobachtungen im Sinne etwa eines Zusammenhanges zwischen den  $M$ -Werten und der Brennspannung oder dem Wattverbrauch nicht ergeben haben; wir haben deshalb in den Figuren die Brennspannungen nicht besonders vermerkt.

Das Ergebnis unserer Versuche läßt sich ganz allgemein also dahin zusammenfassen, daß der Materialverlust der Bogenkathode jedenfalls nicht einfach aufzufassen ist als eine im Brennfleck vor sich gehende Verdampfung und daß hierbei der Brennfleck seinerseits kein unter sonst denselben Verhältnissen in seinen Eigenschaften unveränderliches physikalisches Gebilde ist, dessen Fläche lediglich proportional mit der Stromstärke wächst. An der Verdampfung beteiligt ist die ganze weitere Umgebung des Brennflecks und die ganze thermische und aerodynamische Situation spielt dabei eine maßgebende Rolle, wie dies v. Issendorff aus seinen eingangs erwähnten Messungen am Quecksilberbogen zuerst erkannt und klar zum Ausdruck gebracht hat. Es liegen demnach die Dinge viel komplizierter, als man anfangs glaubte und dementsprechend

wird nun auch die Formulierung der Energiebilanz der Kathode viel weniger einfach. Störend ist nun insbesondere, daß das Verdampfungsglied in der Energiebilanz nicht mehr stromproportional angesetzt werden kann (und außerdem von einer ganzen Reihe von Versuchsparametern abhängt, wie dies übrigens im allgemeinen auch für den Wärmeverlust der Kathode durch Wärmeleitung, Konvektion und dergl. gilt). Dies hat zur Folge, daß man die Energiebilanz in Strenge überhaupt nicht mehr in der einfachen ursprünglichen Form, d. h. unabhängig von der Stromstärke aufstellen kann, und dadurch wird man offenbar auf eine Fragestellung von grundsätzlicher Bedeutung geführt. Faßt man nämlich die Energiebilanz auf als eine Beziehung zwischen der Stromverteilung  $f$  = Elektronenanteil: Ionenanteil des Entladungsstromes und dem Kathodenfall  $V_c$ , so muß diese Beziehung auch noch die Stromstärke explizite enthalten;  $f$  oder  $V_c$  oder beide Größen müssen dann von der Stromstärke abhängen. Dies hat schon Wehrli<sup>1)</sup> in seinen Arbeiten über die Vorgänge an der Kathode einer Gasentladung klar erkannt und in Formeln gefaßt.

Da für verdampfende Metallkathoden bisher außer für Quecksilber noch gar keine quantitativen Ergebnisse zur Verfügung standen, möchten wir die vorliegende Untersuchung ansehen als einen ersten Versuch zur Beurteilung der Sachlage im Sinn der allgemeinen Wehrlischen Energiebilanz. Was endlich die eingangs erwähnten Spekulationen von Schmick anlangt, die eine Unterordnung der Vorgänge an der Bogen- und der Glimmentladungskathode unter dieselben allgemeineren Gesichtspunkte zum Ziel hatten, so scheinen die Dinge folgendermaßen zu liegen. Wenn an der Auftreffstelle eines jeden positiven Ions auf die Kathodenoberfläche lokal eine hohe und steile Temperaturzacke entsteht, die für die Verdampfung verantwortlich zu machen ist, so sind prinzipiell zwei Fälle extremer Art denkbar. Es kann nämlich, wie dies z. B. v. Hippel in seiner Theorie der Kathodenzerstäubung annimmt, jede solche Zacke unabhängig von den übrigen für sich bestehen und nach dem Ablauf des Verdampfungsvorganges in der nächsten Umgebung der Auftreffstelle wieder verschwinden. Es können

---

1) M. Wehrli, *Helv. Phys. Acta.* 1. S. 247, 323. 1928.

aber auch die einzelnen Zacken nicht unabhängig voneinander sein, sondern sie können — sei es wegen der zu großen räumlichen, sei es wegen der zu großen zeitlichen Dichte oder aus beiden Gründen — „zusammenfließen“ und die ganze Kathode auf hohe Temperatur aufheizen. Im ersteren Fall muß  $M$  proportional der Zackenzahl, d. h. proportional der Stromstärke sein. Aber auch im zweiten Fall ergibt sich Proportionalität mit der Stromstärke, wenn die Zackendichte (d. h. die Stromdichte) konstant bleibt und die thermischen Randeffekte am „Brennfleck“ nur eine quantitativ zu vernachlässigende Rolle spielen. Dies ist, wie die Durchrechnung des einschlägigen Wärmeleitproblems zeigt, für nicht sehr kleine Stromstärken der Fall, solange die Brennfleckgröße nicht vergleichbar wird mit der ganzen Stirnfläche der Kathode. Die Einzelheiten sollen demnächst in einer theoretischen Untersuchung mitgeteilt werden. Hier möge der Hinweis genügen, daß man aus den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen eine Entscheidung zwischen den beiden genannten Möglichkeiten nicht treffen kann, sondern daß dazu eine Analyse tiefergehender Art notwendig ist. Wir hoffen, in neuen Messungen der Kathodenzerstäubung nun auch den primären eigentlichen Materialverlust der Kathode trennen zu können von dem Materialgewinn durch die Rückdiffusion; dies scheint möglich zu sein, wenn man die Kathode dauernd in geeigneter Weise durch das Gas bewegt, so daß sich kein Diffusionsgleichgewicht einstellen kann.

Der Helmholtzgesellschaft und der Notgemeinschaft haben wir zu danken für die gewährten Beihilfen. Hr. J. v. Issendorff hat durch kritische Bemerkungen zur Diskussion der Ergebnisse beigetragen, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

(Eingegangen 6. Juni 1930)

*Notiz zu meiner Arbeit*

*„Schwankungserscheinungen und Lichtzerstreuung“<sup>1)</sup>*

Zu § 5 (Dichteschwankungen in Flüssigkeiten). Es wurde leider eine Arbeit von F. Zernike und J. A. Prins (*Ztschr. f. Phys.* **41**, S. 184, 1927) übersehen, in der das lineare Flüssigkeitsmodell bereits berechnet ist.

M. Didlaukies.

1) M. Didlaukies, *Ann. d. Phys.* [5] **5**, S. 205. 1930.

## **Der Reaktionsverlauf bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus den Atomen**

**Von H. Senftleben und O. Riechemeyer**

(Mit 8 Figuren)

Die bisher vorliegenden Arbeiten, welche sich mit dem Reaktionsverlauf bei der Bildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen beschäftigen, beschränken sich größtenteils auf rein qualitative Angaben, und die wenigen Versuche einer genaueren Diskussion zeigen, daß mehr oder minder zufällige äußere Einflüsse die Reaktion entscheidend beeinflussen können.<sup>1)</sup> Deshalb wurde von den Verf.<sup>2)</sup> in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit eine Methode angegeben und ausgearbeitet, die es erlaubt, quantitative Aussagen über die Wiedervereinigung von Wasserstoffatomen zu machen, die weitgehend unabhängig sind von den äußeren Versuchsbedingungen. Diese Untersuchungen sind inzwischen in quantitativer Hinsicht weitergeführt worden, und in der vorliegenden Arbeit soll ein Überblick über die bisherigen Ergebnisse gegeben werden, welche es gestatten, Quantitatives über den Reaktionsverlauf auszusagen.

### **1. Meßmethode und Versuchsanordnung**

Die in der oben erwähnten Arbeit angegebene Methode benutzt das Wärmeleitvermögen des Gases als Kriterium für seinen Dissoziationszustand. Ein Molekül-Atom-Gemisch zeigt

---

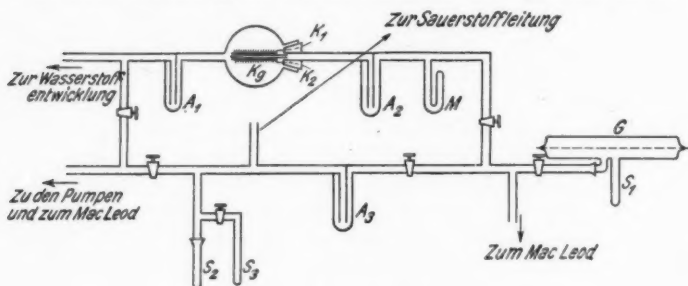
1) R. W. Wood, *Phil. Mag.* **42**, S. 729. 1921; K. F. Bonhoeffer, *Ztschr. f. Phys. Chem.* **113**, S. 199. 1924; H. Senftleben, *Ztschr. f. Phys.* **33**, S. 871. 1925; J. Kaplan, *Phys. Rev. (2)* **30**, S. 639. 1927; G. A. Eliott, *Trans. Farad. Soc.* **23**, S. 60. 1927; Z. Bay und W. Steiner, *Ztschr. f. Phys. Chem. (B)* **2**, S. 146. 1929.

2) H. Senftleben und O. Riechemeyer, *Phys. Ztschr.* **30**, S. 745. 1929.



eine größere Wärmeleitfähigkeit als das reine Molekülgas.<sup>1)</sup> Um also die Bildung von Molekülen aus den Atomen messend verfolgen zu können, muß der Gang des Wärmeleitvermögens eines solchen Gemisches als Funktion der Zeit beobachtet werden.

Das Wärmeleitvermögen wird nach der von Schleiermacher angegebenen Methode gemessen, bei der in dem Meßgefäß ein elektrisch geheizter Draht ausgespannt ist, während die Wände auf einer niedrigeren Temperatur gehalten werden. Durch eine Änderung des Wärmeleitvermögens des Gases ändert



Versuchsanordnung

Fig. 1

sich der Energiestrom vom Draht zu den Wänden und damit die Temperatur und der Widerstand des Drahtes.

Die Messungen werden angeführt mit einer Hochvakuumapparatur, wie sie in Fig. 1 skizziert ist. Zum Evakuieren dient ein Aggregat aus einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und einer -Diffusionspumpe, dem eine Wasserstrahlpumpe vorgeschaltet ist. Auf diese Weise kann ohne Schwierigkeiten ein Vakuum von  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg-Druck erzielt werden. Der Druck wird mit einem Manometer nach MacLeod gemessen. Der Wasserstoff wird elektrolytisch gewonnen, zur Reinigung über heißen Palladiumasbest und durch flüssige Luft geleitet; zur vollkommenen Trennung von allen Fremdgasen diffundiert er durch ein Palladiumröhrchen, das durch einen kleinen elektrischen Ofen auf schwache Rotglut erhitzt werden kann. Kg stellt in Fig. 1 die Glaskugel dar, in die das Palladium-

1) H. Senftleben, Ztschr. f. Phys. 32. S. 922. 1925; H. Senftleben und E. Germer, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 847. 1929.

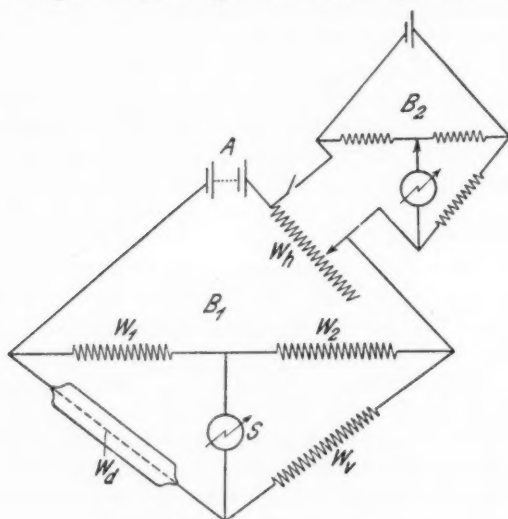


röhrchen vakuumdicht hineinragt. Über und unter dem Röhrchen ist der elektrische Ofen angedeutet, dem von außen bei den Klemmen  $K_1$  und  $K_2$  Strom zugeführt werden kann. Vor und hinter der Kugel befinden sich Ausfriergefäße  $A_1$  und  $A_2$ . Der Wasserstoff wird durch  $A_2$  direkt in das Reaktionsgefäß  $G$  geleitet. Ein kleines Manometer  $M$  und ein zweites nach MacLeod mit einem Meßbereich von  $2 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$  mm Hg ermöglichen eine genaue Kontrolle des Wasserstoffdruckes. Das Reaktionsgefäß ist ein zylindrisches Rohr aus Quarz, in dessen Mitte der Meßdraht ausgespannt ist; es ist mit einem Schliff in die Glasapparatur eingeführt. Um die Möglichkeit zu haben, Quecksilberdampf aus der Apparatur in das Meßgefäß hinüberzudestillieren, ist an  $G$  ein Ansatz  $S_1$  angebracht, der in flüssige Luft getaucht werden kann. Ferner ist es erwünscht, im Meßraum möglichst jede Strömung zu vermeiden; deshalb ist dieser unmittelbar hinter dem Schliff durch einen Hahn abgesperrt. Die Ansatzröhren  $S_2$  und  $S_3$  bieten die Möglichkeit, die Apparatur mit Wasserdampf zu sättigen. Bei  $S_2$  kann ein Tropfen destillierten Wassers eingeführt werden, der zur Reinigung nach  $S_3$  hinüberdestilliert wird. Dann erlaubt der über  $S_3$  befindliche Hahn, den Wasserdampf je nach Wunsch in die Apparatur eintreten zu lassen. Durch einen weiteren Ansatz kann man elektrolytisch entwickelten Sauerstoff einleiten, bzw. Edelgase dem Meßgefäß zuführen. Das Meßgefäß befindet sich in einem großen Wasserbade, so daß die Wände auf vollkommen konstanter Temperatur gehalten werden. Vor dem Einlassen des Wasserstoffs in das Reaktionsgefäß werden Wände und Draht sorgfältig vorbehandelt, wie es in der oben angegebenen Arbeit in der Physikalischen Zeitschrift genau beschrieben ist.

Der atomare Wasserstoff wird durch Bestrahlung des mit Quecksilberdampf gesättigten Wasserstoffs im Reaktionsgefäß mit dem Licht einer wassergekühlten Quecksilberlampe erzeugt.<sup>1)</sup> Bei dauernder Bestrahlung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Atomen und Molekülen ein, das sich im Augenblick, in dem die Bestrahlung aufhört, zugunsten der Moleküle verschiebt, bis alle Atome wieder verschwunden sind.

1) G. Cario und J. Franck, Ztschr. f. Phys. 11. S. 161. 1922.

Die elektrische Versuchsanordnung ist in Fig. 2 schematisch wiedergegeben. Die Widerstandsänderung des Meßdrahtes wird in einer Wheatstoneschen Brücke  $B_1$  verfolgt, in deren einem Zweig zwei gleiche Stöpselrheostaten  $w_1$  und  $w_2$  hintereinandergeschaltet sind, deren anderer Zweig den Meßdraht  $w_d$  und einen veränderlichen Vergleichswiderstand  $w_v$  enthält. In der Brücke liegt ein fast trägheitsloses Saitengalvanometer  $S$



Elektrische Versuchsanordnung

Fig. 2

mit einer Spannungsempfindlichkeit von etwa  $10^{-6}$  Volt. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie  $A$ , der ein fein regulierbarer Widerstand  $w_h$ , dessen Größe mit einer zweiten Wheatstoneschen Brücke  $B_2$  genau bestimmt werden kann, vorgeschaltet ist. Der Widerstand des ungeheizten Drahtes  $w_0$  wird bei schwachem Strom bestimmt. Durch Regulierung von  $w_h$  wird die Stromstärke erhöht, der Meßdraht erwärmt sich, und sein Widerstand  $w_d$  wächst. Bei den vorliegenden Messungen wird der Draht auf etwa  $1/4$  seines ursprünglichen Widerstandes, d. h. auf eine Durchschnittstemperatur von 80 bis  $100^\circ$  geheizt. Wird das Gefäß nicht bestrahlt, so ist die

Brücke abgeglichen. Die Bestrahlung ruft einen Ausschlag des Instrumentes hervor, dessen Rückgang nach Abblenden der Bestrahlung als Funktion der Zeit photographisch registriert wird (vgl. Figg. 4 und 5).

Es fragt sich nun, welche Widerstandsänderung dem registrierten Ausschlag entspricht. Ist  $i_d$  die Stromstärke im Meßdraht, so liefert die Energiebilanz zwischen zugeleiteter und abgeleiteter Energie<sup>1)</sup> die Beziehung

$$i_d^2 w_d = \lambda \cdot \Delta T = \lambda \cdot \frac{w_d - w_0}{w_0 \cdot \beta}.$$

Dabei ist  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand,  $\beta$  der Temperaturkoeffizient des Drahtes und  $\lambda$  ein Maß für die Wärmeleitung des Gases in willkürlichen Einheiten. Ändert sich die Zusammensetzung des Gases, so ändert sich  $\lambda$  um  $d\lambda$  und die Stromstärke um  $di_d$ , während  $w_d$  durch Regulierung von  $w_h$  konstant gehalten werden soll.

Es ist

$$2i_d di_d w_d = d\lambda \cdot \frac{w_d - w_0}{w_0 \cdot \beta},$$

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{2di_d}{i_d}.$$

Die relative Wärmeleitfähigkeitsänderung ist also gegeben durch die relative Stromstärkenänderung im Meßdraht. Da die Brücke abgeglichen gehalten wird, so ist die relative Änderung der Stromstärke im Draht gleich der relativen Änderung der Gesamtstromstärke  $di/i$ . Wenn  $E$  die Spannung der Akkumulatorenbatterie bezeichnet,  $W$  den Widerstand der beiden Paralleläste

$$\left( \frac{1}{W} = \frac{1}{w_1 + w_2} + \frac{1}{w_d + w_v} \right);$$

so gilt

$$i = \frac{E}{W + w_h}; \quad \frac{di}{i} = - \frac{dw_h}{W + w_h} = - \frac{di_d}{i_d};$$

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = - 2 \frac{dw_h}{W + w_h}.$$

Damit ist die Messung der relativen Änderung der Wärmeleitfähigkeit zurückgeführt auf eine reine Widerstandsmessung.

1) Der durch Ableitung an den Zuführungsstellen und durch Strahlung bewirkte Energieverlust beträgt bei sämtlichen Messungen nur Bruchteile eines Prozentes, wird deshalb vernachlässigt.

Da bei der stetigen Änderung des Drahtwiderstandes während einer Messung die Brücke nicht fortwährend abgeglichen werden kann, wird das Saitengalvanometer zuvor mit einer bekannten Widerstandsänderung des Heizwiderstandes geeicht. Zeigt das Galvanometer einen Ausschlag von  $\varepsilon$  Skalenteilen bei einer Widerstandsänderung  $dw_h = 0,1 \text{ Ohm}$ , so entspricht ein Ausschlag von  $A$  Skalenteilen einer Widerstandsänderung

$$dw_h = \frac{0,1 A}{\varepsilon}.$$

Es gilt also

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{0,2 A}{\varepsilon (W + w_h)},$$

d. h. der registrierte Ausschlag ist ein direktes Maß für die relative Änderung des Wärmeleitvermögens.

## 2. Bestimmung des Dissoziationsgrades des Gases aus der Änderung der Wärmeleitfähigkeit

Um aus der Abnahme des Wärmeleitvermögens bei der Rückbildung der Wasserstoffatome zu Molekülen auf den Mechanismus der Wiedervereinigung schließen zu können, muß es möglich sein, aus dem registrierten Ausschlag, d. h. der relativen Änderung des Wärmeleitvermögens, die Absolutzahl der in jedem Augenblick vorhandenen Atome zu berechnen. Solange in dem Gase Atome vorhanden sind, setzt sich die Wärmeleitfähigkeit desselben zusammen aus der der einzelnen Komponenten. Es sei  $\lambda$  das Leitvermögen des reinen Molekül-gases,  $\lambda_a$  das des reinen Atomgases und  $\lambda_{m_i}$  das Leitvermögen der Mischung; ferner bezeichne  $n$  die Anzahl aller Moleküle in der Volumeneinheit,  $n'$  die Zahl derer, die durch Bestrahlung in Atome verwandelt werden. Dann läßt sich die Mischungsregel in der Form ansetzen

$$(n - n')\lambda + 2n'\lambda_a = (n + n')\lambda_{m_i};$$

$$\lambda_{m_i} = \frac{(1 - \alpha)\lambda + 2\alpha\lambda_a}{1 + \alpha},$$

wo  $\alpha = \frac{n'}{n}$  den Dissoziationsgrad bedeutet. Für  $\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_{m_i} - \lambda}{\lambda}$  ergibt sich daraus bis auf Größen 2. Ordnung in  $\alpha$ :

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = 2\alpha \left( \frac{\lambda_a}{\lambda} - 1 \right).$$

Aus den registrierten Werten für  $d\lambda/\lambda$  läßt sich also ohne weiteres der Dissoziationsgrad  $\alpha$  und damit die Absolutzahl  $n_a$  der vorhandenen Atome ( $2\alpha = \frac{n_a}{n}$ ) bestimmen, wenn das Verhältnis  $\lambda_a/\lambda$  der Leitvermögen der beiden Einzelgase bekannt ist.

Der günstigste Meßbereich für die vorliegenden Versuche liegt bei Drucken zwischen 30 und etwa 6 mm Hg, d. h. in Gebieten, in denen das Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs noch eine starke Druckabhängigkeit aufweist. Der eigentliche Wärmeleitungskoeffizient des Gases ist bei diesen Drucken noch vollkommen druckunabhängig. Knudsen<sup>1)</sup> und Smoluchowski<sup>2)</sup> wiesen aber bereits darauf hin, daß an der Grenzschicht von fester Wand und Gas ein Temperatursprung stattfindet, der mit der freien Weglänge des Gases wächst. Der Temperatursprung, dessen Absolutgröße bei verschiedenen Gasen infolge des ungleichen Knudsen'schen Akkommodationskoeffizienten<sup>3)</sup> sehr verschieden ist, täuscht einen geringeren Temperaturunterschied zwischen den beiden festen Oberflächen vor, als ihrer tatsächlichen Temperatur entspricht. Dadurch ist der wirklich durchtretende Wärmestrom geringer, und das gemessene Wärmeleitvermögen sinkt mit zunehmender freier Weglänge, d. h. abnehmendem Druck. Um also das Verhältnis des Wärmeleitvermögens des reinen Atomgases zu dem des reinen Molekül-gases für den Meßbereich der vorliegenden Versuche zu berechnen, ist es nicht möglich, die bekannte Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit, mittlerer Geschwindigkeit, Zahl der Freiheitsgrade und Durchmesser der die Wärme transportierenden Teilchen heranzuziehen, die nur in dem Druckgebiet gilt, wo das Wärmeleitvermögen unabhängig ist vom Druck. Auch eine direkte experimentelle Bestimmung von  $\lambda_a/\lambda$  ist nicht möglich, da kein reines Atomgas untersucht werden kann.

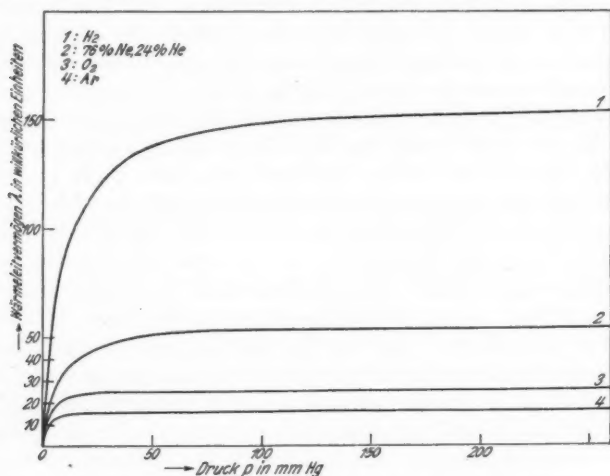
Deshalb wird durch Messungen des Wärmeleitvermögens anderer Gase versucht, eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zwischen Wärmeleitvermögen und Druck der Gase zu erhalten. Die

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. [4] **34**, S. 593. 1911.

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. [4] **36**, S. 983. 1911.

3) M. Knudsen, a. a. O.

Messungen werden an Gasen von möglichst ungleichem Molekulargewicht, bei Wasserstoff, einem Neon-Helium-Gemisch, Sauerstoff und Argon, ausgeführt. In Fig. 3 ist das Wärmeleitvermögen aller untersuchten Gase als Funktion des Druckes in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Alle Kurven nähern sich bei wachsendem Druck einem Sättigungswert, der dem Wärmeleitvermögen im druckunabhängigen Gebiet entspricht und im folgenden mit  $\lambda_{\infty}$  bezeichnet werden soll. Diese



Wärmeleitvermögen in Abhängigkeit vom Druck

Fig. 3

Sättigung wird bei um so größeren Drucken erreicht, je leichter das Gas ist, was den Knudsen'schen Vorstellungen über die Größe des Temperatursprunges in Abhängigkeit von der Molekülmasse vollkommen entspricht.

Es gelingt nun, das Wärmeleitvermögen sämtlicher Gase in dem Druckintervall, in dem die Wiedervereinigung der Atome zu Molekülen untersucht wird, darzustellen durch die Beziehung

$$\lambda = \lambda_{\infty} \left( 1 - \frac{c}{p^{1/2}} \right) = \lambda_{\infty} \cdot f(p).$$

Die Form der Gleichung ist rein empirisch gefunden; sie genügt der Forderung, daß  $\lambda$  für hohe Drücke den Sätti-

gunzwert  $\lambda_{\infty}$  annimmt. Die Potenz des Druckes  $p$  ist bei allen Gasen die gleiche, während die Konstante  $c$  von Gas zu Gas mit fallendem Molekulargewicht steigt; dies entspricht der schon oben erwähnten Tatsache, daß das Wärmeleitvermögen bei leichteren Gasen erst bei höheren Drucken druckunabhängig wird. Diese quantitative Gesetzmäßigkeit zwischen dem Wärmeleitvermögen und dem Druck der Gase, die sich bei sämtlichen untersuchten Gasen bestätigt hat, wird nun übertragen auf das reine Atomgas, indem die Potenz  $p^{2/3}$  übernommen wird und der Wert für die Konstante  $c$  linear extrapoliert wird aus den Werten der Gase mit größerem Molekulargewicht. Diese Extrapolation ist praktisch ohne Willkür möglich. Der Sättigungswert des Leitvermögens der Atome  $\lambda_{\infty}$  kann ohne weiteres als Vielfaches dessen der Moleküle  $\lambda_{\infty}$  bestimmt werden, wenn man die bekannten Verhältnisse der Freiheitsgrade, Geschwindigkeiten und Durchmesser der Moleküle bzw. Atome in die aus der Gastheorie gegebene Beziehung zwischen diesen Größen und der Wärmeleitung des Gases einsetzt; dann ergibt sich

$$\lambda_{\infty} = 4,5 \lambda_{\infty}.$$

Der Wert von  $f(p)$ , welcher nach diesen Überlegungen für das Wärmeleitvermögen aller Gase bei niedrigem Druck ungleich 1 ist, wird durch die freie Weglänge des Gases bestimmt. Solange man es mit einem einheitlichen Gase zu tun hat, ist diese Aussage identisch mit der, daß sich  $f(p)$  mit dem Druck des Gases ändert; deshalb wurde die oben angegebene Darstellung des Wärmeleitvermögens als Funktion des Druckes und damit der freien Weglänge gewählt. Treten aber zwei Gase zu einer Mischung zusammen, so wird die freie Weglänge jeder Komponente mitbestimmt durch die Anwesenheit der anderen.

Es sei:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \text{Durchmesser der Gasmoleküle 1,} \\ \delta_2 &= \text{,, ,,, ,,, ,,, 2,} \\ n_1 &= \text{Anzahl der Gasmoleküle 1 pro cm}^3, \\ n_2 &= \text{,, ,,, ,,, ,,, 2 pro cm}^3, \\ m_1 &= \text{Molekularmasse des Gases 1,} \\ m_2 &= \text{,, ,,, ,,, ,,, 2,} \\ \sigma &= \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}. \end{aligned}$$

Dann ist die freie Weglänge  $l$  der Gasmoleküle 1 gegeben durch:

$$l_1 = \frac{1}{\pi \left( \delta_1^2 n_1 \sqrt{2} + \sigma^2 n_2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \right)},$$

die der Gasmoleküle 2 durch:

$$l_2 = \frac{1}{\pi \left( \delta_2^2 n_2 \sqrt{2} + \sigma^2 n_1 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \right)}.$$

Werden diese Formeln angewandt auf das hier untersuchte Atommolekülgemisch, bei dem die Atome nur einen sehr geringen Bruchteil der Gesamtzahl ausmachen, so ist die Zahl der Atome  $n_a = n_1$  gegenüber der Molekülzahl  $n = n_2$  in der freien Weglänge zu vernachlässigen, und die Weglänge der Atome im Molekülatomgemisch ist

$$l_a = \frac{1}{\pi \sigma^2 n \sqrt{\frac{m_a + m_m}{m_m}}}$$

und die der Moleküle

$$l = \frac{1}{\pi \delta_m^2 n \sqrt{2}},$$

$\delta_a$  = Atomdurchmesser,

$\delta_m$  = Moleküldurchmesser,

$m_a$  = Atommasse,

$m_m$  = Molekülmasse.

Bei der Berechnung des atomaren Wärmeleitvermögens  $\lambda_a$  ist infolgedessen in  $f(p)$  diejenige freie Weglänge zu benutzen, die das Atomgas in seiner Mischung mit den Molekülen hat, welche sich wesentlich unterscheidet von der freien Weglänge des Atomgases allein beim gleichen Druck. Die letztere ist gegeben durch

$$l_a' = \frac{1}{\pi \delta_a^2 n_a \sqrt{2}}.$$

Da der (S. 112) bestimmte Wert von  $\lambda$  als Funktion des Druckes angegeben ist, so muß bei der Berechnung von  $\lambda_a$  derjenige Druck eingeführt werden, bei dem die freie Weglänge des Atomgases in der Mischung ( $l_a$ ) gleich ist derjenigen im reinen Atom-



gas ( $l_a$ ). Durch Gleichsetzung der beiden Größen ergibt sich für das Atomgas der 2,3fache Druck des Molekül-gases, d. h. es wird

$$\frac{\lambda_a}{\lambda} = \frac{\lambda_{a\infty}}{\lambda_{\infty}} \frac{\left(1 - \frac{c_a}{(2,3 p)^{1/2}}\right)}{\left(1 - \frac{c}{p^{1/2}}\right)},$$

wo  $c$  und  $c_a$  die für die beiden Gase charakteristischen S. 113 eingeführten Konstanten sind.

Da  $\lambda_{a\infty} = 4,5 \lambda_{\infty}$ , so erhält man für

$$\frac{\lambda_a}{\lambda} = 4,5 \cdot \frac{\left(1 - \frac{c_a}{(2,3 p)^{1/2}}\right)}{\left(1 - \frac{c}{p^{1/2}}\right)}$$

einen Wert, der von allen willkürlichen Einheiten frei ist und es nun ohne weiteres gestattet, den Dissoziationsgrad  $\alpha$  und damit die Absolutzahl aller Atome  $n_a$  aus den registrierten Werten von  $\frac{d\lambda}{\lambda}$  direkt zu bestimmen.

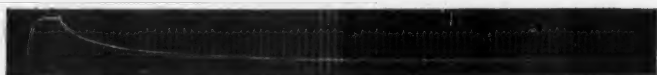
Es gilt (vgl. S. 110):

$$2\alpha = \frac{n_a}{n} = \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{\left(\frac{\lambda_a}{\lambda} - 1\right)};$$

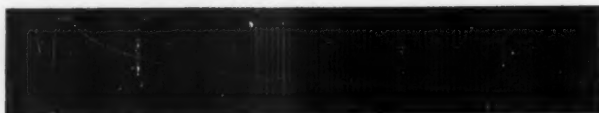
$$n_a = n \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{1}{\left[4,5 \cdot \frac{\left(1 - \frac{c_a}{(2,3 p)^{1/2}}\right)}{\left(1 - \frac{c}{p^{1/2}}\right)} - 1\right]}.$$

### 3. Die Messungen und ihre Deutung

Die in Figg. 4 und 5 wiedergegebenen Kurven sind zwei Meßreihen, bei denen der Ausschlag des Saitengalvanometers als Funktion der Zeit registriert ist. In jeder Meßreihe variiert der Druck des Wasserstoffgases zwischen 30 und 6 mm Hg. Die beiden Reihen sind mit zwei verschiedenen Meßdrähten aufgenommen worden. Die hellen Vertikalstriche sind Zeitmarken im Abstand von je 1 Sekunde. Man sieht, wie am Anfang jeder Kurve der Galvanometerfaden eine horizontale



I<sub>1</sub>:  $p = 22,0$  mm Hg



I<sub>2</sub>:  $p = 17,8$  mm Hg



I<sub>3</sub>:  $p = 13,3$  mm Hg



I<sub>4</sub>:  $p = 10,0$  mm Hg



I<sub>5</sub>:  $p = 7,2$  mm Hg

Dissoziationsgrad als Funktion der Zeit

Fig. 4



II<sub>1</sub>:  $p = 28,0$  mm Hg



II<sub>2</sub>:  $p = 20,0$  mm Hg



II<sub>3</sub>:  $p = 14,0$  mm Hg



II<sub>4</sub>:  $p = 8,8$  mm Hg

Dissoziationsgrad als Funktion der Zeit

Fig. 5

Linie liefert, welche dem konstanten Wärmeleitvermögen des reinen Molekül-gases entspricht. Im Augenblick, in dem das Reaktionsgefäß bestrahlt wird, geht der Faden steil hoch, um sich jetzt einem neuen konstanten, größeren Wert zu nähern; dieser gibt das Wärmeleitvermögen des Atommolekül-gemisches im stationären Zustand wieder. Wird jetzt die Energiezufuhr abgesperrt, so sinkt die Kurve anfangs steil, allmählich immer flacher werdend, bis zu dem ursprünglichen Wert wieder ab.

Aus diesen Abklingungskurven muß nun nach der in den vorigen Abschnitten entwickelten Methode die Absolutzahl der in jedem Augenblick vorhandenen Atome berechnet werden. Dafür ergeben sich ganz entsprechende Abklingungskurven wie die registrierten Ausschläge selbst. Während aber der Ausschlag mit abnehmendem Druck von Kurve zu Kurve wächst (vgl. Figg. 4 und 5), ergeben sich nach der Umrechnung in Atomzahlen für die Anfangswerte derselben solche Zahlen, die keinen systematischen Gang mit dem Druck zeigen, sondern um einen mittleren Wert streuen. Das ist durchaus verständlich, da die Anfangszahl der Atome gegeben sein muß durch die im Mittel eingestrahelte Energie, welche bei möglichst konstant brennender Lampe wenigstens innerhalb einer Meßreihe auch einigermaßen konstant sein wird, da die Druckverbreiterung der Quecksilberresonanzlinie bei den geringen Druckdifferenzen keine Rolle spielt. Aus der Anzahl der Atome im Gleichgewichtszustand und dem Wert des Druckes, bei dem die einzelnen Kurven aufgenommen sind, läßt sich nun ohne weiteres der Dissoziationsgrad des Gases bestimmen. Er variiert in der Meßreihe I zwischen  $1,2 \cdot 10^{-4}$  und  $3,6 \cdot 10^{-4}$ , in der Meßreihe II zwischen  $0,3 \cdot 10^{-4}$  und  $2,7 \cdot 10^{-4}$ .

Es muß nun versucht werden, die Abklingungskurve durch gewisse Ansätze über den Mechanismus der Wiedervereinigung freier Atome zu Molekülen darzustellen. Die Wiedervereinigung kann im Gas oder an den Oberflächen von Draht und Gefäß erfolgen. Treffen im Gase zwei Teilchen zusammen, so können sie sich nur dann vereinigen, wenn „gleichzeitig“ ein dritter Stoßteilnehmer vorhanden ist, der zur Aufnahme der überschüssigen Energie dient. Solch ein Dreier-

stoß kann zwischen drei Wasserstoffatomen oder zwei Atomen und einem Molekül erfolgen. Ist  $n$  die Zahl der Wasserstoffmoleküle,  $n_a$  die Zahl der Atome, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen dreier Atome proportional  $n_a^3$  und die für einen Dreierstoß zwischen zwei Atomen und einem Molekül proportional  $n \cdot n_a^2$ . Die Vereinigung von Atomen an der Draht- und Wandoberfläche kann entweder im „Zweierstoß“ erfolgen, d. h. es treffen gleichzeitig zwei Atome auf die Wand auf, oder aber dadurch, daß ein auftreffendes Atom schon ein dort haftendes Teilchen vorfindet und dann jeder gewöhnliche Zusammenstoß zwischen Atom und Oberfläche zur Vereinigung führt. Die Wahrscheinlichkeit für die Zweierstöße an der Wand ist proportional  $n_a^2$ , die für die „Einerstöße“ proportional  $n_a$ . Die Gesamtabnahme der Atome durch Gas- und Oberflächenreaktion muß sich also darstellen lassen durch den Ansatz:

$$-\frac{dn_a}{dt} = c_1 n_a^3 + c_2 n_a^2 + c_3 n_a,$$

wo die Konstante  $c_2$  eine lineare Funktion der Molekühlzahl  $n$ , d. h. des Druckes, ist. Berechnet man bei den gegebenen geometrischen Dimensionen des Reaktionsgefäßes das Verhältnis der Zweierstöße an den Oberflächen zu den Stößen im Raum, so zeigt sich, daß die Zahl der Zweierstöße verschwindend gering ist gegenüber der Zahl der Stöße im Gasraum, daß also  $c_2 \cdot n_a^2$  im wesentlichen nur die Wahrscheinlichkeit für die Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül wiedergibt,  $c_2$  mithin den Druck als Faktor enthält. Wie weit die „Einerstöße“ den Rückbildungsvorgang beeinflussen, hängt wesentlich von dem „Vergiftungszustand“<sup>1)</sup> der Draht- und Wandoberfläche ab. Ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sind die Oberflächen so stark mit Atomen besetzt, daß praktisch die gesamte Wiedervereinigung an den Wänden stattfindet, daß also das Glied  $c_3 n_a$  der obigen Gleichung alle übrigen Glieder überwiegt und damit der Abklingvorgang durch

1) Der Begriff der „Vergiftung“ wird in einem erweiterten Sinne gebraucht. Er soll nur die Tatsache ausdrücken, daß keine starken katalytischen Einflüsse auftreten, ohne daß dabei das Vorhandensein einer fremden, abschirmenden Gasschicht vorausgesetzt wird. Gerade Tantal wirkt im reinen Zustand wie eine „vergiftete“ Oberfläche.

eine Exponentialfunktion dargestellt wird. Durch die sorgfältige Vorbehandlung von Gefäß und Meßdraht kann diese Reaktion unterbunden werden, so daß der Rückbildungsmechanismus wesentlich durch die Raumreaktion geregelt wird. Daß dies weitgehend gelungen ist, wird sich bei der Diskussion der Meßresultate zeigen.

Es würde nun prinzipiell am einfachsten sein, das Integral der obigen Differentialgleichung zu bilden und durch einen Vergleich mit den gemessenen  $n_a$ -Werten die Konstanten  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  zu bestimmen. Aber es zeigt sich, daß die Form des Integrals so kompliziert ist, daß sich die Konstanten nicht einzeln eliminieren lassen. Deshalb wird ein anderer Weg zur Auswertung gewählt, der möglichst voraussetzungslos die analytische Form der Kurve ergibt. Die Kurven der gemessenen  $n_a$ -Werte lassen sich in kleinen Intervallen durch das Integral der einfacheren Differentialgleichung

$$-\frac{dn_a}{dt} = a n_a^2,$$

$$n_a = \frac{n_0}{a n_0 t + 1}, \quad (n_0 = n_a \text{ zur Zeit } t = 0)$$

darstellen. Dabei ergibt sich von Kurvenintervall zu Kurvenintervall ein anderer  $a$ -Wert, der als Funktion von  $n_a$  rechnerisch bestimmt wird. Die ursprüngliche Differentialgleichung läßt sich in der Form schreiben:

$$-\frac{dn_a}{dt} = \left( c_1 n_a + c_2 + \frac{c_3}{n_a} \right) n_a^2.$$

Ein Vergleich mit der zur stückweisen Approximation benutzten Differentialgleichung zeigt, daß  $a$  den Wert haben muß:

$$a = c_1 n_a + c_2 + \frac{c_3}{n_a}.$$

In den Figg. 6 und 7 ist nun für die Kurven der Meßreihen I und II der Wert von  $a$  als Funktion der Atomzahl  $n_a$  aufgetragen. Die Größe der Kreise gibt die Genauigkeit wieder, mit der jeder  $n_a$ - und damit  $a$ -Wert infolge der begrenzten Ablesegenauigkeit des registrierten Ausschlages im Mittel bestimmt werden kann. Zur Auswertung sind nur die  $n_a$ -Werte bis zur Zeit  $t = 20$  sec herangezogen, da die Ableseungenauigkeit bei noch späteren Zeiten zu groß ist. Durch die drei

ersten Kurven der Meßreihe I läßt sich ganz zwanglos eine Gerade legen, d. h. der  $a$ -Wert wird dargestellt durch die einfachere Gleichung

$$a = c_1 n_a + c_2.$$

Das Fehlen des Gliedes  $\frac{c_3}{n_a}$  zeigt also, daß es bei diesen Aufnahmen gelungen ist, die Wandreaktion praktisch voll-

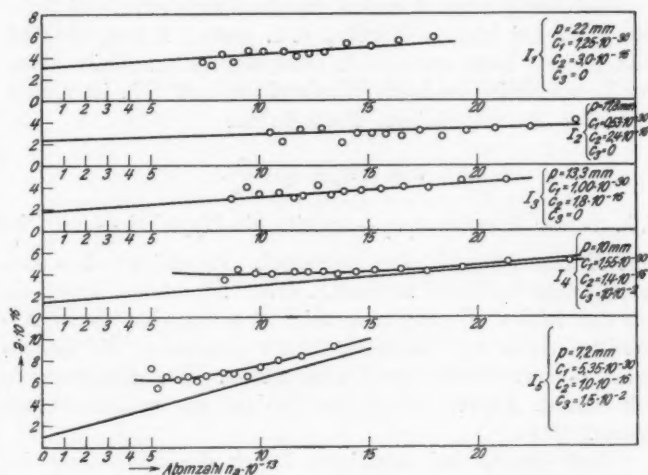


Fig. 6

kommen zu unterdrücken. Aus der Neigung  $c_1$  der Geraden erhält man unmittelbar ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Dreierstöße zwischen drei Atomen und aus dem Abschnitt  $c_2$ , der auf der  $a$ -Achse abgeschnitten wird, muß sich die Häufigkeit der Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül bestimmen lassen. Da die Größe  $c_2$  dem Druck proportional sein muß, so müssen sich die Abschnitte der einzelnen Kurven in Fig. 6 wie die Drucke verhalten. Die Geraden lassen sich zwanglos so legen, daß die Abschnitte im Verhältnis der Drucke stehen. Leider war die Genauigkeit der Methode nicht so groß und standen nicht so viele Meßpunkte zur Verfügung, daß die Lage der Geraden voll-

kommen zwangsläufig bestimmt werden konnte. Die Methode der kleinsten Quadrate lieferte Gerade, deren Abschnitte zwar auch mit fallendem Druck abnehmen, aber zahlenmäßig nicht im Verhältnis der Drucke stehen; die Diskrepanzen bleiben jedoch weit innerhalb der Fehlergrenzen. In Fig. 6 sind die Geraden eingezeichnet, deren Abschnitte das richtige Druckverhältnis wiedergeben.

Bei den Kurven 4 und 5 (eventuell auch schon bei 3) der Fig. 6 ist bei kleinen Werten, d. h. großen Zeiten, deutlich eine geringe Krümmung nach oben bemerkbar. Tritt neben der Raumreaktion auch die Wandreaktion auf, d. h. ist  $c_3 \neq 0$ , so muß  $a$  die allgemeinere Form haben:

$$a = c_1 n_a + c_2 + \frac{c_3}{n_a},$$

d. h. zu der Geraden  $c_1 n_a + c_2$  tritt die Hyperbel  $\frac{c_3}{n_a}$ , welche eine Krümmung nach oben hervorruft. Es gelingt ohne weiteres, solche  $c_3$ -Werte zu finden, deren zugehörige Hyperbeln mit den in den Figuren ausgezeichneten Geraden, deren Abschnitte wieder mit fallendem Druck abnehmen, die berechneten  $a$ -Werte befriedigend wiedergeben. Die ausgezogenen gekrümmten Kurven geben den Verlauf der so berechneten Werte.

Daß gerade bei niedrigem Druck die Krümmung der Kurven stärker hervortritt, steht im Einklang mit der experimentellen Erfahrung, daß die „Oberflächenvergiftung“ stets um so schneller und stärker zerstört wird, bei je niedrigerem Druck gearbeitet wurde. Das konnte bisweilen so stark sein, daß sich der Temperatursprung an der Draht- oder Wandoberfläche merklich änderte, und das Galvanometer nach der Bestrahlung eine andere Einstellung zeigte als vorher. Bei sämtlichen Kurven der Meßreihe I ist es jedoch gelungen, die Wandreaktion gegenüber der Raumreaktion zurücktreten zu lassen.

Es ist daher aus der Neigung der Geraden und den Abschnitten auf der Ordinatenachse auf die Existenz von Dreierstößen sowohl zwischen drei Atomen als auch zwischen zwei Atomen und einem Molekül zu schließen. Während die Abschnitte auf der Ordinate systematisch mit dem Druck variieren,



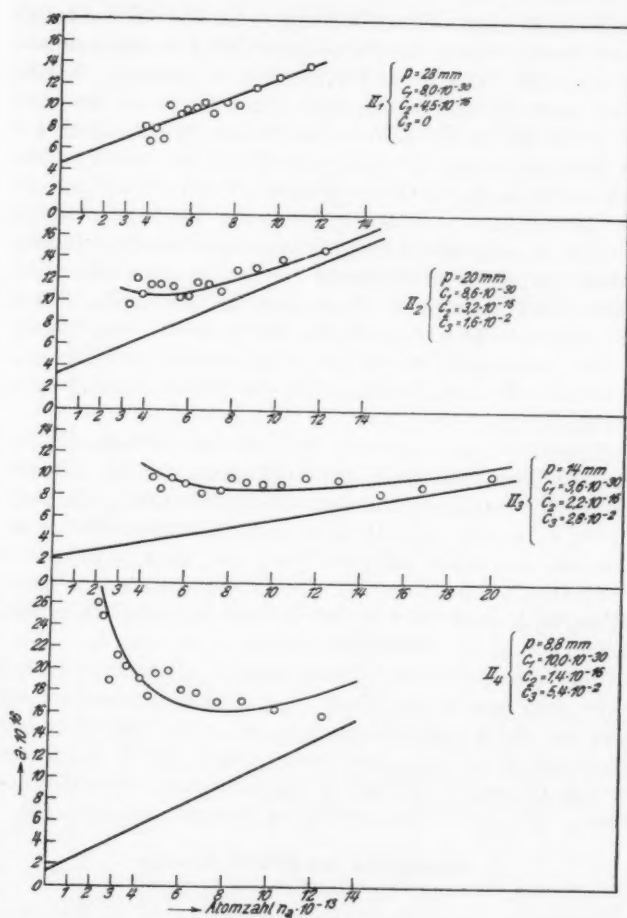


Fig. 7

schwankt zwar die Neigung der Geraden von Druck zu Druck, zeigt aber keinen systematischen Gang.

Um die gegebene Deutung des Vereinigungsvorganges der Atome zu Molekülen zu stützen, wurde auch eine andere Meß-

reihe II ausgewertet, deren Meßdraht schlechter vorbehandelt war als der, mit dem die Kurven der Reihe I aufgenommen wurden. In Fig. 7 ist  $a$  als Funktion von  $n_a$  gegeben. Wieder ist der Gang der Kurven qualitativ derselbe wie bei der Meßreihe I. Während die  $a$ -Werte bei hohem Druck leidlich auf einer Geraden liegen, krümmen sich die Kurven bei fallendem Druck immer mehr. Die ausgezogenen Kurven sind mit geeigneten bestimmten  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  bestimmt. Sie können natürlich nicht zu einer quantitativen Auswertung für die Häufigkeit der Dreierstöße herangezogen werden, sondern sollen nur beweisen, daß auch solche Messungen, bei denen die Wandreaktion eine Rolle spielt, sich den theoretischen Vorstellungen über die Vereinigung der Atome zu Molekülen einordnen und sich durch die oben angegebenen mathematischen Ansätze darstellen lassen.

Berechnet man aus den Kurven der Meßreihe I, bei denen die Raumreaktion fast ausschließlich für die Bildung der Moleküle verantwortlich ist, die Halbwertszeit, d. h. die Zeit, bis zu der die Ausgangskonzentration auf die Hälfte gesunken ist, so ergibt sich ein Wert von etwa 10 Sek. Bay und Steiner<sup>1)</sup> bestimmen bei einer Konzentration von etwa 35 Proz. und einem Druck von 0,1 mm Hg eine Halbwertszeit von 1 Sek., die größenordnungsmäßig mit dem von Bonhoeffer<sup>2)</sup> erhaltenen Wert übereinstimmt. Rechnet man mit den von uns bestimmten Werten der Reaktionskonstanten auf Grund der Reaktionsgleichung den oben erhaltenen Wert von 10 Sek. auf die von Bay und Steiner angegebenen Werte von Konzentration und Druck um, so ergibt sich die gleiche Größenordnung, wie sie von den erwähnten Autoren angegeben ist.

#### 4. Berechnung der Größenordnung des Wirkungsquerschnittes der Dreierstöße

Durch die im vorigen Abschnitt ausführlich diskutierten Meßresultate ist die Existenz von Dreierstößen sowohl zwischen drei Atomen als auch zwischen zwei Atomen und einem Molekül erwiesen worden. Dabei kann unter einem „Dreierstoß“ nur ein solcher Stoßvorgang verstanden werden, bei dem die

1) Z. Bay und W. Steiner, a. a. O.

2) K. F. Bonhoeffer, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 1927.

drei Stoßteilnehmer sich gleichzeitig in einem kleinen Volumenelement des Raumes befinden. Das entspricht der Auffassung, daß ein Zusammenstoß zwischen den drei Teilchen nicht momentan, zu streng gleicher Zeit erfolgen kann, — solch ein Vorgang ist selbstverständlich unendlich unwahrscheinlich — sondern daß eine gewisse mittlere Stoßzeit existieren muß, innerhalb deren zwei im Stoß befindliche Atome mit dem dritten Stoßteilnehmer zusammentreffen können, um durch einen „Dreierstoß“ zur Vereinigung zweier Atome zu führen. Diese Stoßzeit  $\tau$  ist eine unbekannte Größe, deren Wert nun aus den Wahrscheinlichkeiten, welche sich für beide Dreierstoßarten aus den Messungen ergeben haben, bestimmt werden soll.

Im folgenden seien unter einem Doppelatom stets zwei solche Atome verstanden, die sich gerade im Stoßzustand befinden und in der Zeit  $\tau$  von einem dritten Teilchen getroffen werden müssen, damit der Zusammenstoß zu einer Molekülbildung führt. Ist  $n_a$  die Zahl aller Atome im  $\text{cm}^3$ ,  $z$  die Zahl aller Zusammenstöße zwischen zwei Atomen im  $\text{cm}^3$  und in der Sekunde,

$$z = \frac{\pi n_a^2 \delta_a^2 \cdot \bar{c}_a}{\sqrt{2}},$$

( $\delta_a$  = wirksamer Atomdurchmesser beim Stoß,  $\bar{c}_a$  = mittlere Atomgeschwindigkeit),

so ist die Gesamtzahl  $Z$  der Sekunden, die alle Stöße gebrauchen würden, wenn sie nacheinander stattfänden, gleich  $z \cdot \tau$ . Da die  $z$  Zusammenstöße in 1 Sek. erfolgen, so werden in jedem Augenblick mehrere „Doppelatome“ ( $n_d$ ) existieren. Diese Anzahl  $n_d$  der Doppelatome ist um so viel größer als 1, als  $Z$  größer ist als 1 Sek.; d. h.

$$n_d = Z = z \cdot \tau = \frac{\pi n_a^2 \delta_a^2 \bar{c}_a \cdot \tau}{\sqrt{2}}.$$

Statt der Stoßzeit  $\tau$  kann auch eine mittlere Entfernung  $\delta$  der Oberflächen der Atome eingeführt werden.  $\delta$  wird definiert durch die Beziehung  $\bar{c}_a \cdot \frac{\tau}{2} = \delta$ , wo  $\bar{c}_a$  die mittlere Atomgeschwindigkeit bedeutet. Fig. 8 stellt die Verhältnisse beim Stoß dar. Die Annäherung und Wiederentfernung der beiden Atome während der Zeit  $\tau$  kann ersetzt werden durch einen Stoß der beiden Kugeln vom Durchmesser  $\delta_a = \delta_a^{(0)} + \delta$

( $\delta_a^{(0)}$  = gaskinetischer Durchmesser), die während der Zeit  $\tau$  aneinander haften. Berechnet man die Zahl der Zusammenstöße, die ein solches Doppelatom mit sämtlichen andern Atomen vom Durchmesser  $\delta_a$  im Kubikzentimeter und in der Sekunde erleidet, so erhält man die Zahl aller Dreierstöße zwischen drei Atomen. Zur einfacheren Berechnung wird dieses Doppelatom durch eine

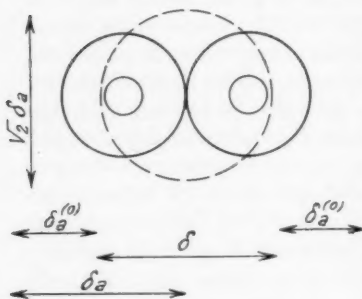


Fig. 8

Kugel von gleicher Oberfläche, also dem Durchmesser  $\sqrt{2} \delta_a$  (in Fig. 8 gestrichelt angedeutet) ersetzt. Die kinetische Gastheorie liefert für ein Gasgemisch den Wert für die Zahl der Zusammenstöße eines Teilchens der einen Art mit sämtlichen Teilchen der andern Art. Danach ergibt sich für die Zahl  $Z_0^{(1)}$  der Zusammenstöße zwischen einem Doppel-

atom und sämtlichen einfachen Atomen die Formel<sup>1)</sup>

$$Z_0^{(1)} = \pi \bar{c}_m \sqrt{\frac{m_m + m_a}{m_a}} \cdot n_a \sigma^2.$$

Dabei ist  $m_a$  die Atommasse,  $m_m$  die Doppelatom- gleich Molekülmasse und  $\bar{c}_m$  die Molekulargeschwindigkeit,  $\sigma = \frac{\sqrt{2}\delta_a + \delta_a}{2}$ . Die Anzahl der Stöße zwischen allen Doppelatomen und einfachen Atomen, d. i. die Zahl der Dreierstöße zwischen drei Atomen, ist dann

$$Z_d^{(1)} = n_d \cdot Z_0^{(1)} = \frac{\pi n_a^2 \delta_a^2 2(\delta_a - \delta_a^{(0)})}{\sqrt{2}} \pi \bar{c}_m \sqrt{\frac{m_m + m_a}{m_a}} \cdot n_a \cdot \left(\frac{\sqrt{2}\delta_a + \delta_a}{2}\right)^2.$$

Andererseits wird die Häufigkeit dieser Dreierstöße durch die im vorigen Abschnitt berechnete Größe  $c_1 \cdot n_a^3$  wiedergegeben.  $c_1 n_a^3$  mißt direkt die Abnahme der Atomzahl durch Dreierstöße zwischen drei Atomen. Da jeder solche Stoß zwei Atome entfernt, so ist die Zahl aller Stöße halb so groß, d. h.

$$Z_d^{(1)} = \frac{c_1 \cdot n_a^3}{2}.$$

1) Die Zahl der Doppelatome  $n_d$  ist in der Formel gegenüber der Atomzahl  $n_a$  als klein angenommen.

Durch Gleichsetzung beider Werte für  $Z_d^{(1)}$  ergibt sich eine Beziehung zwischen dem aus den gemessenen Kurven ermittelten Mittelwert von  $c_1$ , den bekannten Atom- und Molekülmassen und -Radien und dem zu bestimmenden Stoßdurchmesser  $\delta_a$ . Die Auflösung der Gleichung fünften Grades ergibt für  $\delta_a$  einen Wert von  $4,5 \cdot 10^{-8}$  cm.

Vollkommen analog läßt sich nun auch der Stoßdurchmesser für die Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül bestimmen. Zunächst wird die Anzahl der Zusammenstöße  $Z_0^{(2)}$  zwischen einem Doppelatom und sämtlichen vorhandenen Molekülen (Durchmesser  $\delta_m$ ) des Gases berechnet. Diese ist

$$Z_0^{(2)} = \pi \bar{c}_m \sqrt{\frac{m_m + m_m}{m_m}} \cdot n \sigma'^2; \quad \sigma' = \frac{\sqrt{2}\delta_a + \delta_m}{2},$$

wo  $\delta_a$  wieder den zu bestimmenden Atomdurchmesser beim Stoß darstellt. Ebenso berechnet man die Zahl aller Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül als

$$Z_d^{(2)} = n_a \cdot Z_0^{(2)} = \frac{\pi n_a^2 \delta_a^2 2(\delta_a - \delta_a^{(0)})}{\sqrt{2}} \pi \bar{c}_m \sqrt{\frac{m_m + m_m}{m_m}} \cdot n \left( \frac{\sqrt{2}\delta_a + \delta_m}{2} \right)^2.$$

Anderseits liefern die gemessenen Kurven den Wert  $c_2 \cdot n_a^2$  als Maß für die durch diese Dreierstöße verschwindenden Atome; die Zahl der Stoßprozesse ist also wieder

$$Z_d^{(2)} = \frac{c_2 n_a^2}{2}.$$

Durch Gleichsetzung beider Werte für  $Z_d^{(2)}$  ergibt sich in diesem Fall für  $\delta_a$  ein Wert von  $1,1 \cdot 10^{-8}$  cm.

Bei der Berechnung beider Stoßdurchmesser wurden Mittelwerte für die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  verwandt, da dieselben bei den verschiedenen Kurven der Meßreihe I schwanken. Es zeigt sich jedoch, daß sich diese Schwankungen in den Resultaten für  $\delta_a$  nur sehr wenig bemerkbar machen, daß die Bestimmung von  $\delta_a$  also ohne große Willkür möglich ist. Vergleicht man den Zahlenwert des Stoßdurchmessers für die Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül mit dem für die Dreierstöße zwischen drei Atomen, so sieht man, daß letztere eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen. Da die  $\delta_a$ -Werte etwa im Verhältnis 1:4 stehen, so verhalten sich die „Wirkungsquerschnitte“ der beiden Dreierstoßarten hiernach rund wie 1:16.

### 5. Zusammenfassung

Es wird ein Weg angegeben, auf dem man aus dem Wärmeleitvermögen eines Molekülatomgemisches quantitativ die Konzentration der Atome, d. h. den Dissoziationsgrad, berechnen kann.

Die Beobachtung der Abnahme des Wärmeleitvermögens bei sinkendem Dissoziationsgrad erlaubt danach, Schlüsse über den Vereinigungsmechanismus der Atome zu Molekülen zu ziehen.

Aus den Versuchen geht hervor, daß es möglich ist, Wandreaktionen praktisch vollkommen zu unterdrücken. In diesem Falle geht die Vereinigung der Atome ausschließlich im Gasraume vor sich, und zwar durch Dreierstöße sowohl der Atome untereinander wie auch der Atome und Moleküle.

Die aus den Messungen berechneten Wahrscheinlichkeiten für die Dreierstöße sowohl zwischen drei Atomen, als auch zwischen zwei Atomen und einem Molekül, ergeben für den Stoßdurchmesser der Dreierstöße zwischen zwei Atomen und einem Molekül einen Wert von der Größenordnung des gaskinetischen, für die Dreierstöße zwischen drei Atomen aber einen etwa 4 mal größeren Wert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Dem Direktor desselben, Hrn. Prof. Dr. Cl. Schaefer, sind wir für sein lebenswürdiges Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

Die bei den Versuchen benutzten Apparate sowie die Mittel für die Glas- und Quarzapparatur wurden in sehr dankenswerter Weise von der Helmholtz-Gesellschaft sowie vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

Hrn. Dr. C. Pahde danken wir für die lebenswürdige Überlassung der erforderlichen Akkumulatorenbatterie, ebenso der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die Überlassung der Edelgase.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, den 6. Juni 1930.

(Eingegangen 10. Juni 1930)

ne.

em  
die  
be-

ns  
ber  
en.  
d-  
em  
as-  
ne

en  
ch  
en  
nd  
as-  
ber

tut  
en,  
res

tel  
-  
ro-  
aft

er-  
ler  
ng

en